N° d'Enregistrement
au CNRS

THESE

présentée pour l'obtention

du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS

(mention Sciences)

à

l'UNIVERSITE de PARIS VI

PAR

GERARD CAHIEZ

Sujet de la Thèse

PREPARATION ET REACTIVITE DE COMPOSES ORGANO-CUIVREUX VINYLIQUES

soutenue le 18 Décembre 1973 devant la Commission composée de:

M.	M.JULIA	Président
Mme	H.RIVIERE	Examinateur
M.	C.WAKSELMAN	"
M.	J.NORMANT	"

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548021_0019

N° d'Enregistrement
au CNRS

THESE

présentée pour l'obtention

du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS

(mention Sciences)

à

l'UNIVERSITE de PARIS VI

PAR

GERARD CAHIEZ

Sujet de la Thèse

PREPARATION ET REACTIVITE DE COMPOSES ORGANO-CUIVREUX VINYLIQUES

soutenue le 18 Décembre 1973 devant la Commission composée de:

M.	M.JULIA	Président
Mme	H.RIVIERE	Examinateur
M.	C.WAKSELMAN	"
M.	J.NORMANT	"

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je tiens à exprimer ma grande admiration à Monsieur le Professeur J.NORMANT qui a dirigé ces recherches et qui m'a constamment conseillé et encouragé.

Je remercie sincèrement Monsieur VILLIERAS, Maître de Recherche et Monsieur CHUIT, Chargé de Recherche pour les conseils et l'aide qu'ils m'ont apportés au cours de ce travail.

Que Monsieur le Professeur M.JULIA qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse trouve ici mes sincères remerciements ainsi que Madame H.RIVIERE, Maître de Recherche et Monsieur C.WAKSELMAN ,Maître de Recherche qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je tiens également à remercier tous mes camarades pour l'aide et la sympathie dont ils m'ont entourées.

Je remercie la DGRST et le CNRS pour leurs aides financières.

TABLE des MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE	
PREPARATION ET STABILITE DES VINYL-CUIVRES	
GENERALITES	5
1°) INFLUENCE DES SELS SUR LA FORMATION DES VINYL-CUIVRES	6
2°) INFLUENCE DES SOLVANTS ET DES LIGANDES SUR L'ADDITION	11
a) Solvants	11
b) Ligandes	12
3°) TEMPERATURE ET DUREE DE LA REACTION D'ADDITION	14
4°) INFLUENCE DE LA NATURE DE R (dans R-Cu)	15
A) Alkyl-cuivres primaires	15
B) Organo-cuivreux-γ -insaturés	15
C) Méthyl-cuivre	17
D) Alkyl-cuivres secondaires ou tertiaires	20
E) Vinyl-cuivres	21
F) Allyl-cuivre	23
G) Phényl-cuivre	23
H) Aralkyl-cuivres	23
I) Organo-cuivreux fonctionnels	23

Pages

5)) INFLUENCE DU SUBSTITUANT DE L'ALCYNE VRAI 24
A) Acétylène 24
B) Alcynes-1-linéaires "
c) Enynes 1-5 "
D) tert-butyl acétylène;diéthyl-3-3-propyne-1 "
E) Phénylacétylène "

6°) STABILITE DES VINYL-CUIVRES 25

DEUXIEME PARTIE

REACTIVITE DES VINYL-CUIVRES

1°) SYNTHESE D'ALCENES-1 ;PREUVES DE REGIOSPECIFICITES 31
2°) PREPARATION DE DIENES CONJUGUES SYMETRIQUES 32
3°) BROMOLYSE; IODOLYSE 34
4°) ALCOYLATION DES VINYLCUIVRES 37
A) Rappel 37
B) Influence de divers solvants et coordinats sur la réactivité des vinyl-cuivres vis-à-vis de divers dérivés halogénés 37
C) Synthèse d'oléfinesbi et trisubstituées stéréospécifiquement 41
D) Preuves de stéréospécificités de la réaction d'addition 46
E) Synthèse d'alcools allyliques; applications de la réaction d'alcoylation 48

Pages

5°) CARBONATATION DES VINYL-CUIVRES

A) Rappel 52

B) Etude de la carbonatation des vinyl-cuivres 52

C) Préparation d'acides et d'amides α -β-éthyléniques mono ou bisubstitués stéréospécifiquement 56

D) Application de la carbonatation des vinyl-cuivres à la préparation de divers dérivés fonctionnels 58

E) Détermination de structure;stéréo-spécificité 59

CONCLUSION 61

CONCLUSION GENERALE 62

PARTIE EXPERIMENTALE 64

1°) PREPARATION DES VINYL-CUIVRES 66

2°) PREPARATION D'ALCENES-1- 66

3°) PREPARATION DE DIENES CONJUGUES 68

4°) PREPARATION D'IODO-1-ALCENES-1- 72

5°) ALCOYLATION 75

6°) APPLICATION DE L'ALCOYLATION A LA SYNTHESE D'ALCOOLS ALLYLIQUES 85

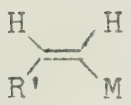
7°) CARBONATATION DES VINYL-CUIVRES 90

8°) PRODUIT DERIVES D'ACIDES α-β.INSATURES SUBSTITUES STEREOSPECIFIQUEMENT 97

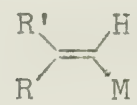
BIBLIOGRAPHIE 100

INTRODUCTION

L'accès aux structures du type:

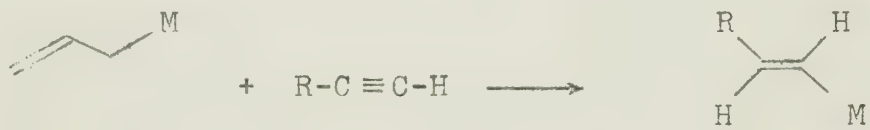


ou



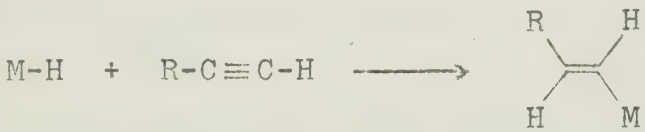
(M=métal)

par addition régiospécifique d'un organométallique sur un alcyne vrai était jusqu'à présent limité aux cas des allylboranes (1) ou zinciques (2), ces résultats ne pouvant s'étendre à leurs homologues saturés.



(M=Zn- ; >B)

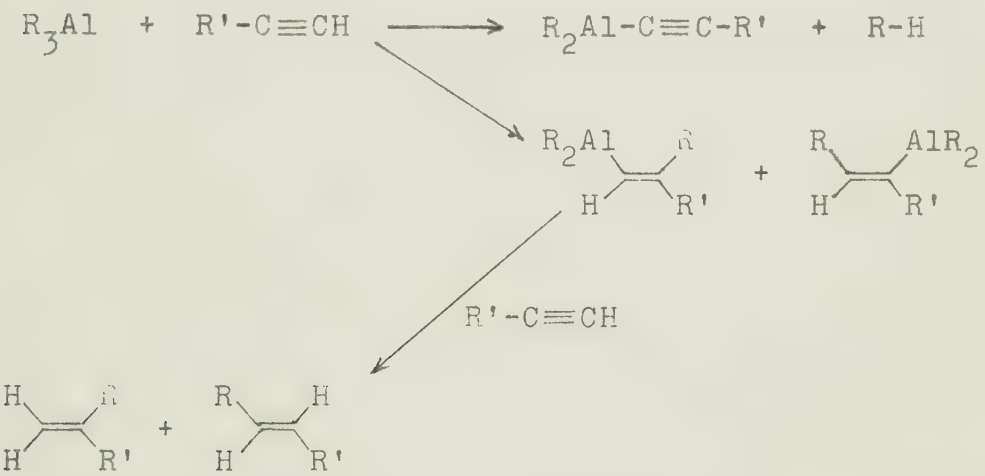
Les dérivés du type M-H, comme les dialkylboranes (3) ou alanes, s'additionnent sur des triples liaisons et conduisent d'une part à des organovinyliques de type trans avec les alcynes vrais:



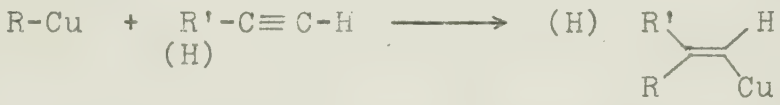
d'autre part à un mélange d'isomères avec des alcynes bisubstitués:

Les alanes s'additionnent également, dans le cas de l'acétylène on obtient un produit de syn addition (4),cependant les rendements sont médiocres (30%) et l'on n'utilise qu'un seul des trois groupes alkyles.

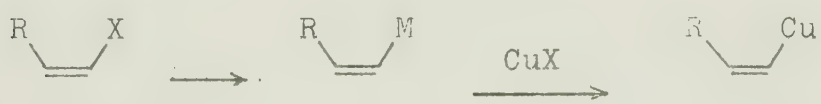
Avec les alcynes vrais l'addition n'est pas régiosélective et les vinyl-alanes formés sont hydrogénolysés par l'acétylénique (5):



Il a été montré au laboratoire (6) que les organocuivreux saturés donnent par contre une addition régio et stéréospécifique sur les alcynes vrais, ce qui permet d'accéder facilement aux organocuivreux vinyliques selon:



Jusqu'à présent, ces composés étaient préparés par échange à partir de magnésiens ou de lithiens vinyliques (7) (8) selon:



(M=Li, MgBr)

Cette méthode imposait de préparer les halogéno-alcènes de départ avec une stéréochimie requise (Z ou E).

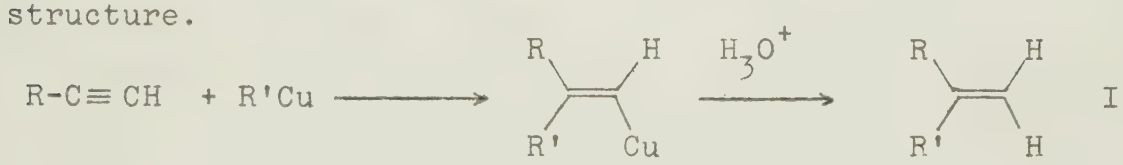
Dans ce travail nous nous sommes efforcés d'étudier les possibilités et les limites de l'addition d'organocuivreux aux alcynes (1ère partie) puis de développer l'emploi des vinyl-cuivres ainsi obtenus dans diverses synthèses de dérivés éthyléniques bi ou trisubstitués stéréospécifiquement (2ème partie).

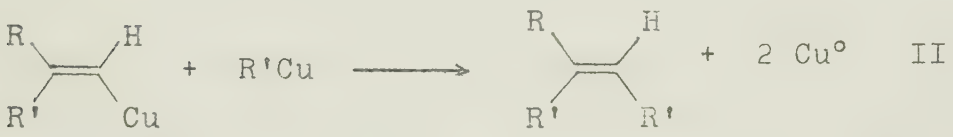
PREMIERE PARTIE

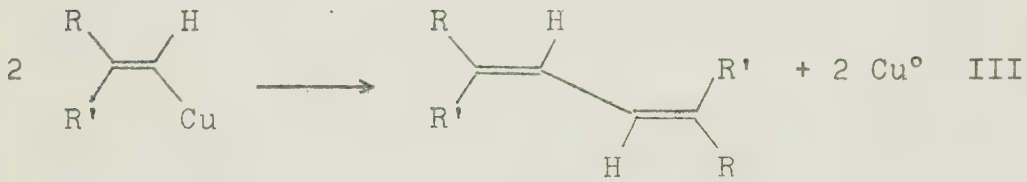
Préparation et stabilité des vinyl-cuivres

Généralités

Des travaux antérieurs effectués au laboratoire ont montré qu'un alkyl-cuivre, préparé à partir d'un magnésien dans l'éther, s'additionnait sur un alcyne vrai pour conduire à un organocuivreux vinylique (6). Le vinyl-cuivre ainsi formé (réaction I) peut selon les conditions opératoires et la nature des substituants, fournir deux produits de décomposition. Une oléfine trisubstituée résultant d'un couplage alkylcuivre vinyl-cuivre (réaction II) et un diène obtenu par couplage de deux molécules de vinyl-cuivre (réaction III). Ces couplages s'effectuent avec rétention de structure.







Les réactions II et III sont dues à l'instabilité de certains cuivreux vinyliques ou à une température trop élevée lors de l'addition. On peut, cependant, dans la majorité des cas, isoler l'oléfine I sans trace des produits II et III.

1°) INFLUENCE DES SELS SUR LA FORMATION DES VINYL-CUIVRES

La préparation des organocuivreux, largement décrite dans la littérature (9), s'effectue par réaction d'échange entre un organométallique et un halogénure cuivreux.

$$R\text{-}M + CuX \longrightarrow R\text{-}Cu + MX$$

Les organométalliques les plus accessibles pour cette réaction sont les lithiens et les magnésiens; ce sont eux que nous avons utilisés.

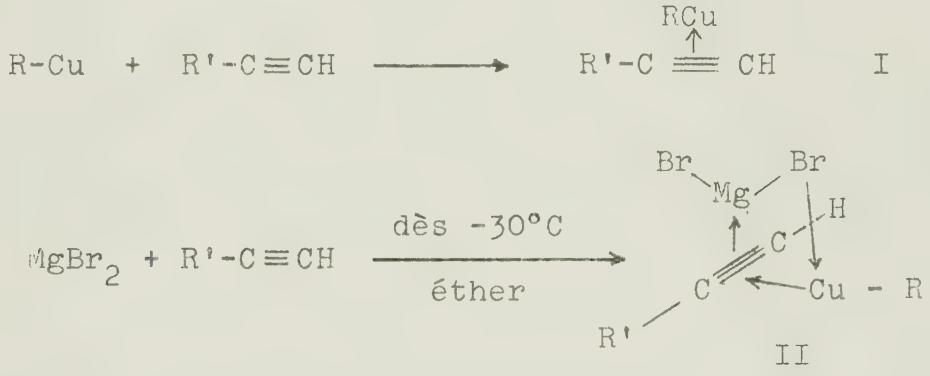
Nous avons constaté que les organocuivreux provenant de l'échange entre un magnésien et un halogénure cuivreux dans l'éther s'additionnent sur un alcyne vrai. L'hydrolyse de la solution verte de vinyl-cuivre ainsi obtenue conduit à une oléfine avec un rendement de 80 à 85% (essais 1 à 3). Cependant, l'emploi de chlorure cuivreux avec un chlorure d'alkyl-magnésium est nettement défavorable (essai 4). Les alkyl-cuivres dérivés de lithiens* conduisent à de faibles rendements en addition (20%), cette dernière étant par ailleurs peu stéréosélective. Les variations observées ne peuvent provenir que des sels formés lors de l'échange (essais 1 à 5).

La majorité des alkyl-cuivres se décomposent dès -30°C dans l'éther. Cependant, l'addition d'une quantité stoechiométrique d'alcyne vrai permet de les porter à -15, -10°C sans décomposition (en présence de sels de magnésium). La réaction d'addition n'étant pas rapide (1h 1/2 à -15°C), seul la coordination de l'alkylcuivre sur la triple liaison peut être

* Dans ce cas, on ne peut employer que l'iodure cuivreux: avec le bromure ou le chlorure, le dérivé formé est instable à -78°C et ne peut permettre l'addition.

invoquée pour cette stabilisation. Nous observons de plus un effet exothermique lors de l'introduction de l'alcyne à -40°C, la réaction d'addition ne commençant qu'à -20°C, cette élévation de température proviendrait de la formation du complexe.Ce dernier évoluerait ensuite par insertion pour conduire au vinyl-cuivre. Cependant, la stabilisation observée par addition d'alcyne vrai est variable selon le sel présent dans le milieu.Ainsi, en présence de chlorure de magnésium ou d'iodure de lithium cette stabilisation n'a pas lieu; le cuivre métallique apparaît dès -30°C. Les sels permettant la réaction ont donc un rôle lors de la formation du complexe π.

Les bromures ou iodure de magnésium étant des acides de Lewis, ils peuvent, en se coordinant sur la triple liaison, augmenter le pouvoir π accepteur de cette dernière ce qui favoriserait la coordination cuivre-alcyne. Au lieu du complexe, de type I dans lequel la triple liaison est de type σ donneur, on aurait alors un complexe II dans lequel les sels de magnésium, en jouant le rôle d'électrophile, confèrent à l'alcyne une meilleure liaison "en retour" des orbitales d pleines du cuivre dans les orbitales π antiliantes de la triple liaison.



Une telle géométrie du complexe, que seule une diffraction aux rayons X pourrait élucider, permet d'envisager une interaction brome-cuivre qui favoriserait le caractère σ donneur du cuivre.

Dans cette hypothèse les sels de lithium ne peuvent évidemment pas jouer un rôle équivalent n'étant pas des acides de Lewis. Le chlorure de magnésium aurait une action restreinte par suite de son insolubilité dans l'éther (essai 4). Nous avons alors tenté d'additionner sur un alcyne vrai un alkyl-cuivre pur, obtenu après lavage répété des sels de magnésium par l'éther à -78°C. Le résultat négatif confirme le rôle essentiel des sels de magnésium solubles dans le milieu (essai 6). Remarquons enfin qu'un excès de bromure de magnésium (3 équivalents) n'améliore ni le rendement, ni la vitesse de l'addition* (essai 10). Une quantité stoechiométrique de sel est donc suffisante pour l' assistance électrophile et la formation du complexe π .

Cette assistance électrophile des sels de magnésium pourrait être accompagnée d'un autre phénomène: la déformation du réseau cristallin de $(RCu)_n$ en un nouvel agrégat $\left[(R\text{-}Cu)_x \ (MgBr_2)_y\right]_{n'}$. Ce dernier, moins compact et d'énergie de réseau plus faible, permettrait la complexation de l'alcyne; en effet, un alkyl-cuivre pur, additionné d'une solution de bromure de magnésium dans l'éther, ne conduit qu'à de faibles rendements (traces) en alcène.**

* L'étape cinétique pourrait être l'évolution du complexe par insertion.

** Ce qui est sans doute du à la non réinsertion des sels de magnésium à cause de l'hétérogénéité du milieu.

L'addition ultérieure d'iodure de lithium à l'alkylcuivre résultant de :

$$RMgBr + CuBr \longrightarrow RCu ; MgBr_2$$

conduit à un rendement aussi faible en vinylcuivre (30%, essais 8 et 9) que le complexe préparé selon:

$$RLi + CuI \longrightarrow RCu ; LiI$$

L'effet défavorable de l'iodure de lithium peut être attribué à son aptitude à former un hétérocuprate $(R\text{-}Cu\text{-}I)^{-}Li^{+}$(10), qui inhibe la complexation de l'alcyne, ou tout au moins, permet une insertion peu stéréosélective* par un mécanisme différent. Par ailleurs, ce résultat permet d'écarter l'intervention d'un hétérocuprate lorsqu'on opère en présence de sels de magnésium seuls (de plus, ces derniers se forment moins aisément que leurs analogues lithiés). L'effet inhibiteur du tétrahydrofuranne dans cette réaction (tableau II, essai 11) s'explique mieux par une diminution de l'electrophilie du bromure de magnésium solvaté que par son intervention sur un hypothétique hétérocuprate magnésien.

Enfin, il est possible d'observer la stabilisation d'un complexe $RCu; MgBr_2$ par un alcyne bisubstitué, sans que l'on puisse obtenir d'addition. Nous ne pouvons interpréter ce fait, l'addition d'allyl-zinc ou magnésium (2) à un alcynure magnésien mixte pouvait inciter à penser que l'alcyne

* La sélectivité est déterminée par le rapport des deux diènes isomères (E-E; Z-Z) issus du couplage oxydatif du vinylcuivre, et séparables en CPV.

devait être vrai pour agir sous une forme polaire. Néanmoins, un alkylcuivre ne s'additionne plus sur un acétylure magnésien mixte.

$$R\text{-}Cu \;;\; MgBr_2 + R'\text{-}C\equiv C\ MgX \longrightarrow\!\!\!\!\!\!\times$$

Dans la suite de ce travail, les organocuivreux employés sont uniquement préparés par échange entre les bromures, iodures ou chlorures d'alkyl-magnésium et iodure ou bromure cuivreux.

TABLEAU I

Influence des sels sur l'addition

$$nC_4H_9Cu \;;\; MX + n\text{-}C_4H_9\text{-}C\equiv CH \xrightarrow[\text{éther}]{MX'} \begin{matrix} n\text{-}C_4H_9 & H \\ & \diagdown\!\!\diagup \\ n\text{-}C_4H_9 & Cu \end{matrix} \xrightarrow{H_3O^+} \begin{matrix} nC_4H_9 & H \\ & \diagdown\!\!\diagup \\ nC_4H_9 & H \end{matrix}$$

MX	MX'	température et durée de l'addition	Rendement en	Essai n°
$MgBr_2$	0	-15°C 1h.30	85%	1
MgClBr	0	-15°C 1h.30	80%	2
MgI_2	0	-15°C 1h.30	85%	3
$MgCl_2$	0	-15°C 3h	25%	4
LiI	0	-15°C 3h	20%	5
0	0	-15°C 2h	0	6
0	$MgBr_2$	-15°C 4h	0	7
$MgBr_2$	LiI	-15°C 3h	30%	8
LiI	$MgBr_2$	-15°C 3h	30%	9
3 $MgBr_2$	0	-15°C 1h30	85%	10

2°) INFLUENCE DES SOLVANTS ET DES LIGANDES SUR L'ADDITION

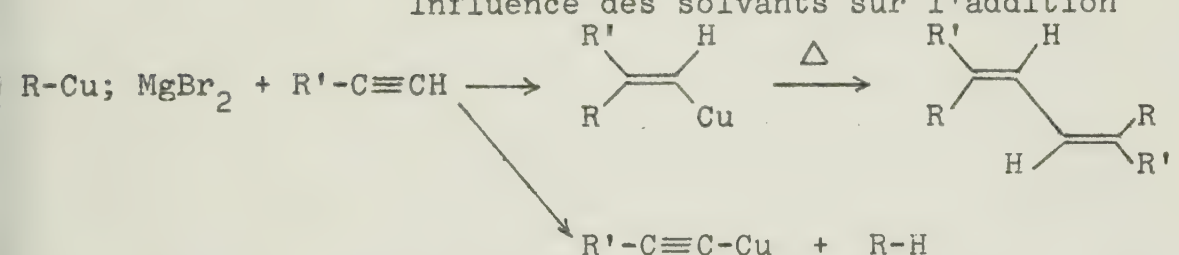
a) Solvants

Les essais réalisés précédemment ont tous été effectués dans l'éther, solvant que nous utilisons généralement pour les réactions d'addition. Cependant avec des alcynes vrais à hydrogène très mobile (acétylène et phénylacétylène), il se produit une réaction d'échange hydrogène-métal conduisant à l'acétylure cuivreux, ce qui diminue le rendement en addition (essai 11). Cette réaction parallèle peut être évitée en opèrant en milieu éther-pentane 50/50 (essai 12).

Nous avons constaté que la présence de pentane, même en forte proportion (80/20), ne gênait pas la réaction d'addition (essais 13 et 14).Le tétrahydrofuranne, plus polaire, la défavorise. Ce dernier semble inhiber la formation du complexe π (voir effet des sels), on observe en effet, une décomposition partielle de l'alkyl-cuivre dès -30°C (essai 15). Enfin, avec des solvants encore plus polaires comme le HMPT, on observe la réaction d'échange hydrogène-métal et l'addition est impossible (essai 16).

TABLEAU II

Influence des solvants sur l'addition



R	R'	Solvants	Rdt en diène %	Essai n°
$n\text{-}C_4H_9$	H	éther	40	11
"	H	éther/pentane 50/50	70	12
"	CH_3	éther	83	13
"	CH_3	éther/pentane 20/80	85	14
"	"	éther/THF 50/50	25	15
"	"	éther/HMPT 80/20	0	16

b) Ligandes

Il était intéressant d'étudier cette réaction d'addition en employant un alkyl-cuivre complexé et solubilisé* pour opérer en phase homogène et envisager l'emploi de dérivés instables.

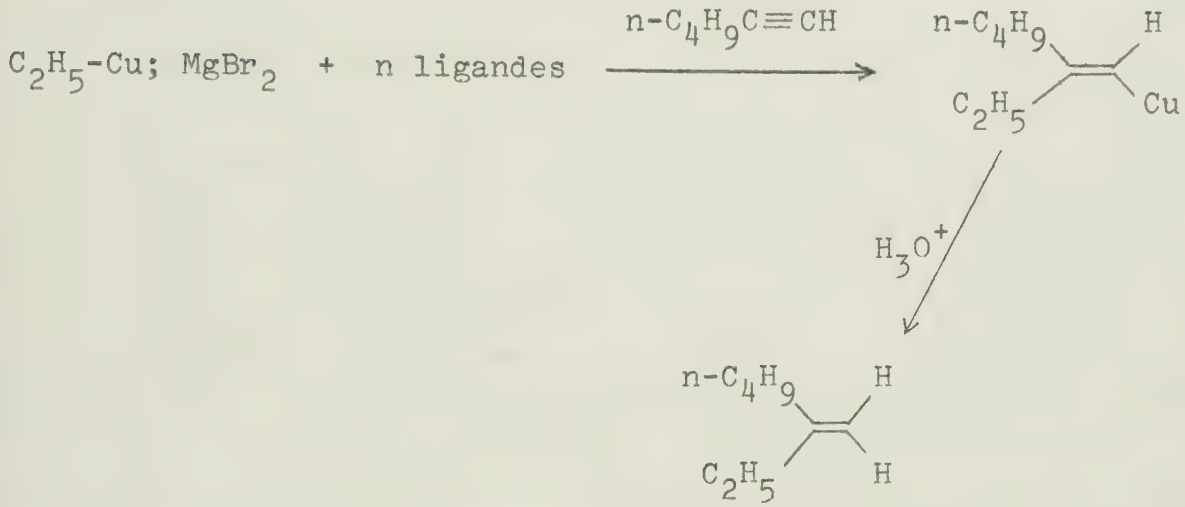
Nous avons pu observer qu'en présence de un ou de deux équivalents de phosphite d'éthyle (bon stabilisant des alkyl-cuivres), l'addition est possible (essais 17 et 18), alors que la présence de trois équivalents inhibe la réaction (essai 19). On considère qu'un alkyl-cuivre possède trois sites de coordination, dans l'essai 19, les trois sites sont occupés et la complexation du cuivre par l'alcyne devient impossible.

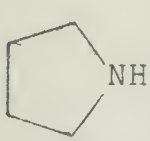
D'autres ligandes comme les sulfures nous ont fourni des résultats semblables ce qui semble confirmer l'interprétation précédente (essais 20,21 et 22). Enfin, les amines secondaires provoquent la décomposition de l'alkyl-cuivre dès -30°C même en présence d'alcyne vrai (essai 23).

*Par exemple R-Cu; $3P(OC_2H_5)_3$

TABLEAU III

Addition d'alkyl-cuivres en présence de coordinats



Ligande	n	Température	Durée	Rdt en oléfine %	Essai n°
$P(OC_2H_5)_3$	1	-15°C	1h30	80	17
"	2	-15°C	1h30	60	18
"	3	-15°C	1h30	5	19
$(n\text{-}C_4H_9)_2S$	1	-15°C	1h30	80	20
"	2	-20°C	30h	50	21
"	3	-20°C	30h	0	22
	1	décomposition à -30°C		0	23

3°) TEMPERATURE ET DUREE DE LA REACTION D'ADDITION

Après avoir ajouté l'alcyne vrai à une température inférieure à celle provoquant la décomposition de l'alkyl-cuivre (-30°C pour les primaires), on laisse le milieu se réchauffer. L'addition se produit entre -20 et -13°C. Cette zone de température est très restreinte puisque le vinyl-cuivre formé se décompose dès -10°C en diène ou en oléfine trisubstituée (voir page 5 réactions II et III).Cette zone de température peut varier selon la nature de l'organocuivreux et de l'alcyne. La formation du vinylcuivre (évolution du complexe π par insertion) est généralement effectuée en 1h.30 à -15°C puisqu'à -25°C on obtient seulement 15% d'addition en 1h30 et 60% en 4h (essais 25,26 et 27).

TABLEAU IV

Influence de la température; durée de l'addition

R	R'	Température	Durée	Rdt en oléfine	Essai n°
C_2H_5	CH_3	-40°C	2h	70%*	24
n-C_4H_9	n-C_4H_9	-15°C	1h30	85%	25
"	"	-25°C	1h30	15%	26
"	"	-25°C	4h	60%	27

*Peu reproductible à cette température

4°) INFLUENCE DE LA NATURE DE R (dans R-Cu)

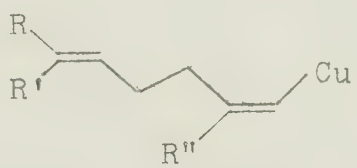
Après avoir mis au point les conditions générales de l'addition, nous avons étudié l'influence du squelette carboné de l'organo-cuivreux. Ceci nous a permis de préciser les variations propres à chacun et de déterminer les limites d'application de la réaction.

A) Alkyl-cuivres primaires

A part le méthylcuivre, ils s'additionnent facilement (essais 28 et 31). Les conditions expérimentales sont celles décrites ci-dessus (1h30 à -15°C). Les cuivreux primaires ramifiés en β se comportent de façon semblable (essai 32).

B) Organo-cuivreux γ insaturés

Les cuivreux homoallyliques sont préparés comme les alkyl-cuivres primaires. Ils s'additionnent entre -25 et -20°C avec des rendements comparables (essais 33 à 36), à -15°C on obtient des quantités importantes de diène. Il est à remarquer que ces cuivreux s'additionnent dès -30°C pour fournir une solution verte foncée:



Cependant pour R=R'=CH_3, le vinylcuivre obtenu est brun et insoluble (essais 33 et 34) bien que sa réactivité demeure inchangée. La complexation par deux équivalents de phosphite donne une solution verte (essai 35). Cette influence primordiale de la double liaison terminale se comprend mal par chelation du type:

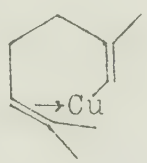
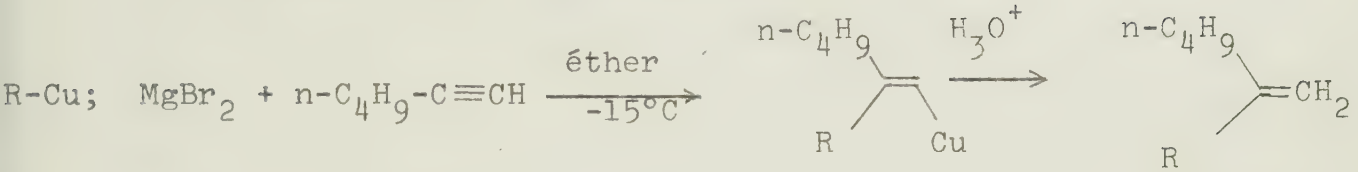


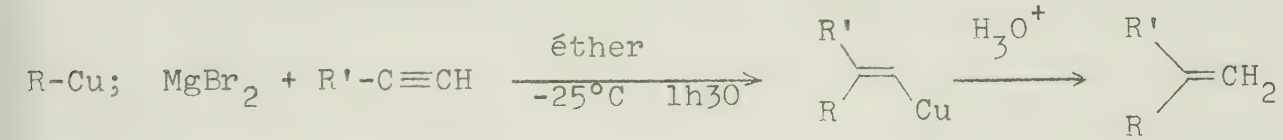
TABLEAU V

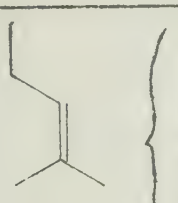
Addition d'alkyl-cuivres primaires



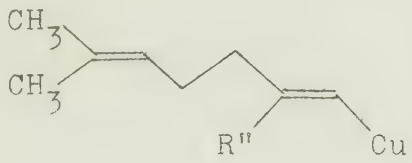
R	Rendement en Oléfine	Essai n°
C_2H_5	85%	28
$n\text{-}C_3H_7$	80%	29
$n\text{-}C_4H_9$	83%	30
$n\text{-}C_7H_{15}$	78%	31
$i\text{-}C_4H_9$	85%	32

Addition de cuivreux homoallyliques



R	R'	Aspect du vinyl-cuivre	Rdt en oléfine	Essai n°
	CH_3	brun insoluble	85%	33
	$n\text{-}C_4H_9$	" "	80%	34
	CH_3	+ 2 $P(OC_2H_5)_3$ vert soluble	85%	35
	CH_3	vert soluble	85%	36

car le dérivé R=R'=H est lui, vert et soluble(essai 36) ainsi que le vinyl-cuivre:



qui ne peut donner de chélation interne.

C) Méthyl-cuivre

Ce composé ne s'additionne qu'à +13°C. A cette température le vinyl-cuivre formé se décompose instantanément en diène (essai 37). La température élevée de l'addition est sans doute due à la structure plus compacte du méthyl-cuivre (ceci étant à rapprocher du cas d'un cuivreux pur additionné de sel). De plus, la température de décomposition du méthylcuivre (0°C), semble confirmer cette différence de structure vis-à-vis des autres alkyl-cuivres qui se décomposent dès -30°C.

Après avoir vérifié que le rendement en diène était satisfaisant à 25°C (essai 39), nous avons essayé d'abaisser la température d'addition avec divers solvants ou ligandes sans y parvenir (essais 40 à 46).

Nous avons alors essayé de former le méthylcuivre en présence de l'alcyne vrai en espérant que ce dernier en modifierait la structure et permettrait l'addition. Ceci a été réalisé en additionnant le bromure de méthylmagnésium au mélange bromure cuivreux-alcyne vrai. Afin de limiter la réaction d'échange entre l'alcyne et le magnésien nous avons opéré en milieu éther-pentane 40/60. En une heure à +15°C nous avons ainsi pu obtenir de 20 à 40% en oléfine (essai 47). Les mêmes essais ont été réalisés en présence d'un équivalent de phosphite d'éthyle sans amélioration (essai 48) alors que la présence de deux équivalents est défavorable (essai 49).

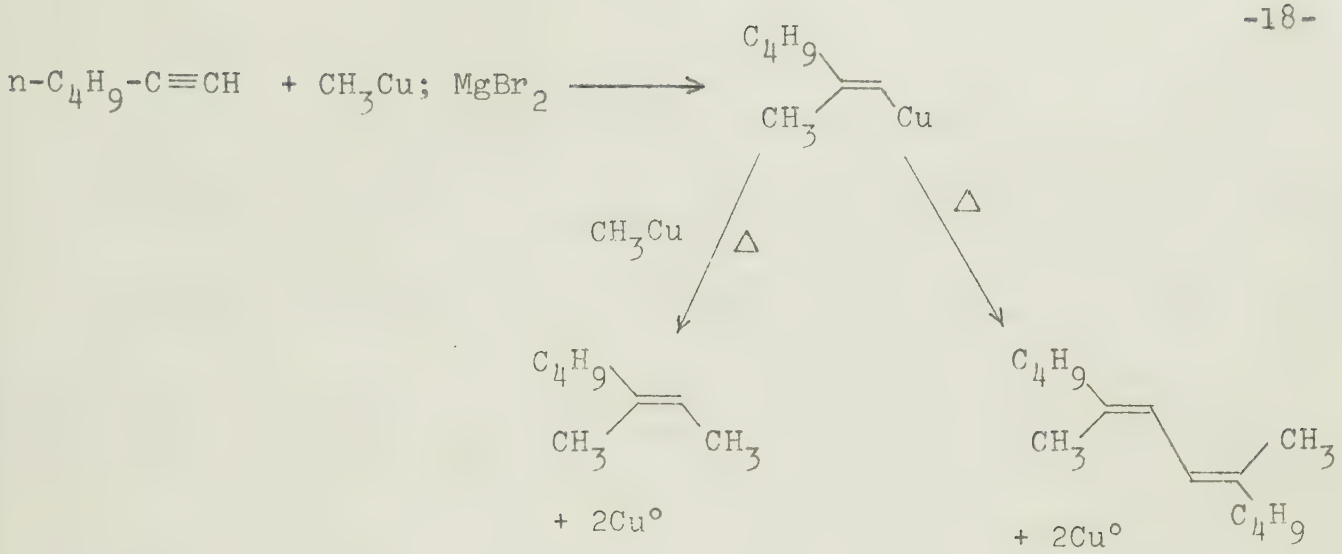
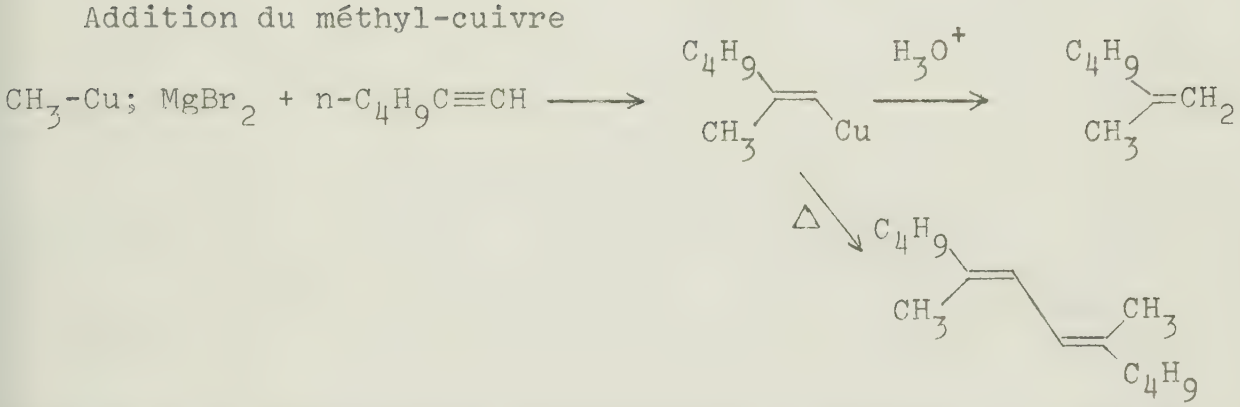


TABLEAU VI

Addition du méthyl-cuivre

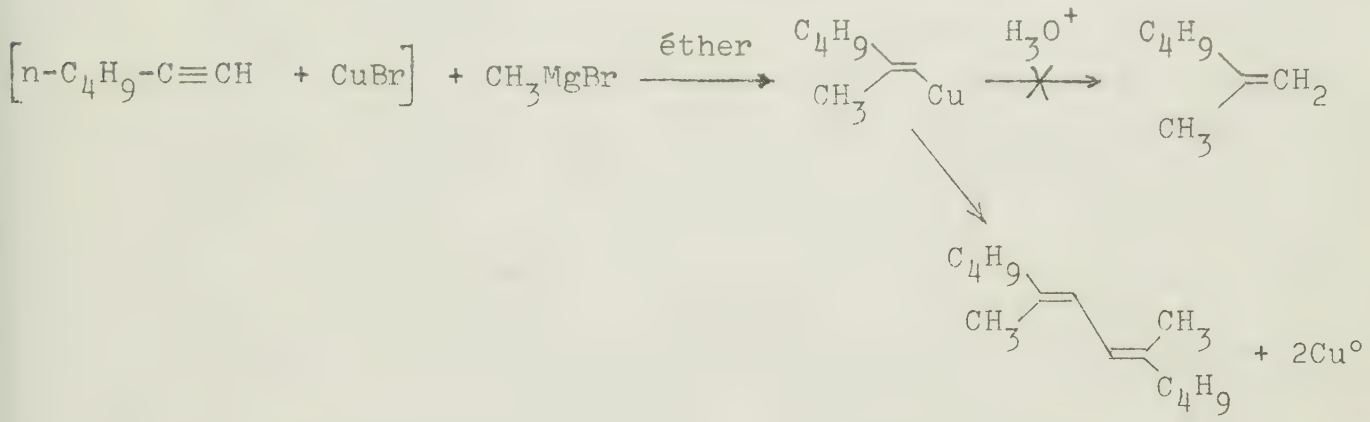


Température	Solvants;ligande	Durée	Rdt en diène %	Essai n°
+13°C	éther	1h30	22	37
+ 4°C	éther	4h	12,5	38
+25°C	éther	2h	68	39
+10°C(a)	éther-THF(50/50)	2h30	0	40
+30°C(a)	éther-HMPT(80-20)	2h30	0	41
+15°C(a)	éther- $CH_3C\equiv N$(70/30)	2h30	0	42
+10°C(a)	éther + 1 $P(OC_2H_5)_3$	4h	20	43
+10°C(a)	éther + 2 $P(OC_2H_5)_3$	4h	0	44
+15°C(a)	éther + 2$P(OC_2H_5)_3$	4h	trace	45
+15°C	éther-pentane(50/50)	2h	35	46

(a) Les températures indiquées sont celles où le cuivre métallique apparaît.

De plus, on obtient toujours à côté du diène I l'oléfine trisubstituée II (5 à 10%).La température de l'addition provoque la décomposition du vinylcuivre mais aussi celle du méthyl-cuivre, ce qui provoque le couplage alkyl-vinyl (stéréospécifiquement).

Addition de methyl-cuivre préparé en présence de l'alcyne vrai



Température	Ligande	Durée	Rendement en oléfine	Rdt en diène	Essai n°
+10°C	0	1h	20-40%	traces	47
+15°C	1 $P(OC_2H_5)_3$	4h	20-30%	traces	48
+15°C	2 $P(OC_2H_5)_3$	4h	0	0	49

D) Alkyl-cuivres secondaires ou tertiaires

Ils sont thermiquement moins stables que leurs homologues primaires. De ce fait, même en présence d'alcyne vrai jouant le rôle de stabilisant, ils ne permettent pas d'atteindre la température où l'addition pourrait avoir lieu. Divers essais, effectués de -50 à -25°C, n'ont pas conduit au vinyl-cuivre (essais 50 à 52). La présence de phosphite permet de les stabiliser et l'on peut, dans le cas des secondaires, obtenir l'oléfine correspondante avec un faible rendement (essais 53 à 59). Ainsi, le cyclohexyl-cuivre a donné 25% d'addition.

TABLEAU VII

Addition d'alkyl-cuivres secondaires ou tertiaires

R	Ligande	Solvants	Température	Rdt en oléfine	Essai n°
$i\text{-}C_3H_7$	0	éther	1h-30°C 1/2h-15°C	0	50
$t\text{-}C_4H_9$	0	"	1h-50°C 1h-35°C	0	51
C_6H_{11}	0	"	2h-25	0	52
$i\text{-}C_3H_7$	$2P(OC_2H_5)_3$	"	1h30-20°C	trace	53
C_6H_{11}	$1\ P(OC_2H_5)_3$	"	1h30-20°C	25%	54
$i\text{-}C_3H_7$	0	éther pentane 50/50	1h30-25°C	10%*	55

* on obtient directement le diène

Nota: à la fin de ces essais l'alkyl-cuivre était entièrement décomposé.

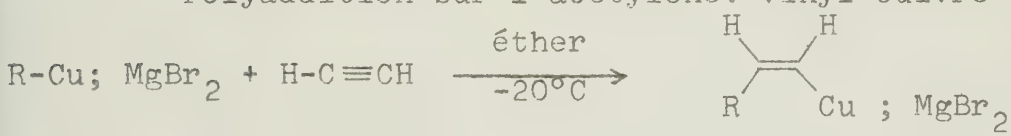
E) Vinyl-cuivres

Alors que l'addition de vinyl-cuivre sur des alcynes monosubstitués n'a jamais été observée, elle peut cependant se produire avec l'acétylène. Dans les conditions normales, on obtient toujours des produits de polyaddition en faible quantité (essai 56). Leurs proportions augmentent en présence d'un excès d'acétylène (essai 57) et avec la durée de la réaction (essai 58). Nous avons surtout isolé des produits résultant d'une double addition conduisant à un dièn ylcuivre, les polyényl-cuivres étant en faible proportion.
Après oxydation, on peut obtenir:

- un diène IV issu du couplage du vinylcuivre I.
- un triène V résultant du couplage vinyl-cuivre I avec le diényl-cuivre II.
- un tétraène provenant du couplage du diényl-cuivre.
- des produits très lourds provenant des couplages des polyenyl-cuivres III.

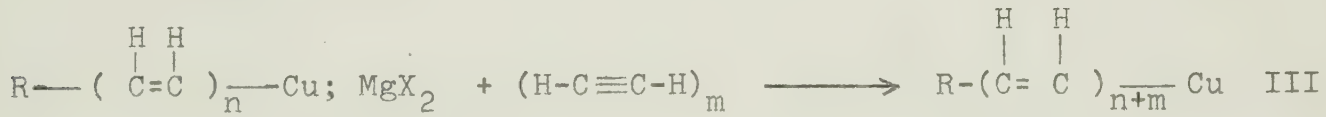
TABLEAU VIII

Polyaddition sur l'acétylène: vinyl-cuivre



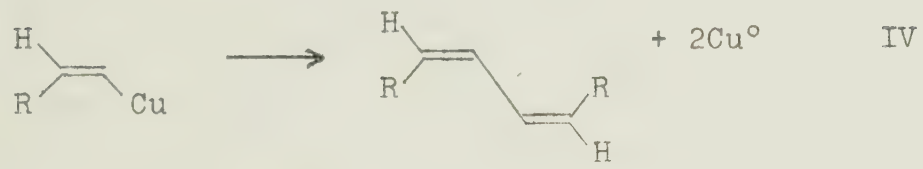
dienyl-cuivre

polyenyl-cuivre

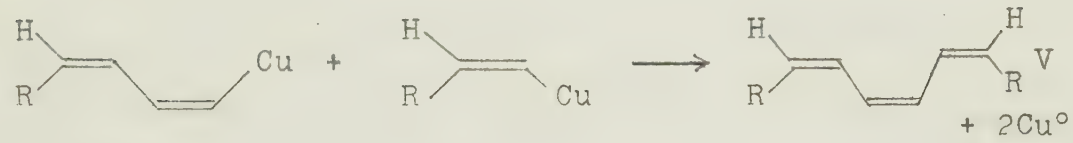


Couplage par thermolyse ou oxydation:

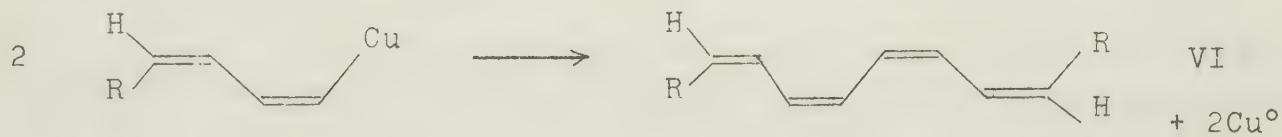
diène



triène



tétraène



R	durée et température	nombre de moles H-C≡CH	Rendement en			Essai n°
			diène IV	triène V	tétra-ène IV	
C_2H_5	1h30; -20°C	1	60%		5%	56
"	1h30; "	2	40%		20%	57
"	5h ; "	2	20%	10%	25%	58

Nous n'avons pas encore essayé d'améliorer les rendements en polyaddition.

F) Allyl-cuivre

Ce dernier ne s'additionne pas, bien que sa température de décomposition soit compatible avec l'addition. La coordination sur l'alcyne doit cependant exister puisque l'on observe une stabilisation du cuivreux. La structure π allylique du cuivreux pourrait être responsable de l'absence d'insertion.

G) Phénylcuivre

Il est plus stable que le méthylcuivre et s'additionne encore plus difficilement. Le vinylcuivre ne se forme qu'à +22°C et se décompose instantanément, de plus, les rendements obtenus en diène sont faibles (35%).

H) Aralkyl-cuivres

Les seuls cuivreux de ce type que nous ayons employés sont les benzyl et phényl-2 éthyl-cuivre; aucune addition n'est décelable. Le premier engendre du diphényl 1-2 éthane(98%), le deuxième du styrène et de l'éthyl-benzène (80%).

Cette absence totale d'addition ne peut s'expliquer que par une coordination π entre le cuivre et le cycle aromatique, qu'elle soit intra ou extra moléculaire (11).
On peut penser que dans le complexe formé, le cycle aromatique occupe deux ou trois sites de coordination empêchant alors la complexation ultérieure de l'alcyne et ne permettant plus à ce dernier de jouer un rôle stabilisant. On observe effectivement la décomposition des aralkyl-cuivres dès -30°C.

I) Organocuivreux fonctionnels

Divers essais réalisés avec des cuivreux de ce type ont tous été négatifs, tant pour l'obtention du vinyl-cuivre que du diène

exemples: $C_6H_5-S-CH_2-Cu$

$t\text{-}C_4H_9\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_2\text{-}Cu$

$Cl\text{-}(CH_2)_4\text{-}Cu$

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cu \\ | \\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cu \end{array}$$

5°) INFLUENCE DU SUBSTITUANT DE L'ALCYNE VRAI

A) Acétylène

On obtient facilement 70% d'addition en opérant en milieu éther-pentane 50/50 (voir effet des solvants). Les rendements en addition peuvent être diminués par des réactions de polyadditions (jusqu'à 30%). Pour éviter ces dernières, on ajoute juste la stoechiométrie d'acétylène et on laisse 1h.1/2 à -15°C (essai 59).

B) Alcynes-1 linéaires

En opérant dans les conditions usuelles, soit 1h.1/2 à -15°C, on obtient couramment 85% d'oléfine après hydrolyse (essais 60 à 65).

C) Enynes 1-5 (homoallyl-acétylène)

Nous avons pu obtenir dans les conditions usuelles 75% d'oléfine résultant de l'addition de l'éthyl-cuivre sur le méthyl-2 heptène-2 yne-6 (essai 66).

D) Tert-butyl-acétylène:diéthyl 3-3 propyne-1

Le tert-butyl-acétylène ne permet pas la réaction d'addition (essai 67) alors qu'un acétylénique secondaire conduit à un faible rendement en diène (essai 67 bis). On peut penser que l'empêchement est d'ordre stérique au niveau du complexe alcyne-alkyl-cuivre.

E) Phénylacétylène

L'addition doit être effectuée en milieu éther-pentane (voir influence des solvants). On obtient toujours après hydrolyse un mélange de trois produits (essai 77).

- l'oléfine disubstituée I
- une oléfine trisubstituée II résultant du couplage vinyl-alkyl
- un diène III

De plus, le rendement global est de 26% en 1h.1/2 à -10°C (essai 68). A température plus basse et en augmentant le temps de réaction, le rendement global peut être amélioré (64%) mais sans sélectivité (essai 69). Ainsi le vinylcuivre obtenu semble être nettement moins stable que ses homologues alkylés puisqu'à -35°C on obtient toujours les deux produits de décomposition (essai 70). L'emploi de phosphite d'éthyle qui aurait pu stabiliser le vinyl-cuivre inhibe l'addition (essai 71). En utilisant deux équivalents d'organocuivreux, on peut augmenter le rendement en oléfine trisubstituée II, jusqu'à 35% (essai 72).

6°) STABILITE DES VINYL-CUIVRES

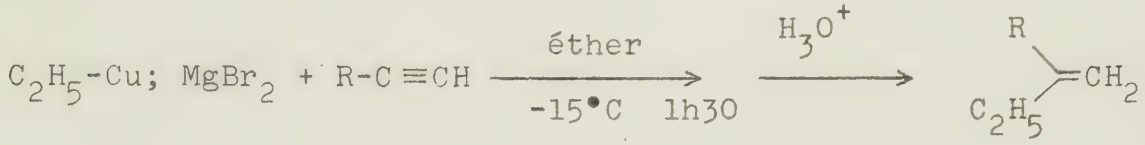
Les vinyl-cuivres obtenus par addition sont en général stables jusqu'à -10°C.Les variations dues à la nature des substituants sont faibles, sauf dans le cas du phénylacétylène (décomposition dès -30°C).

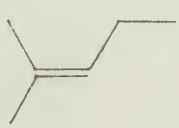
Les vinyl-cuivres, préparés par addition, sont verts et solubles alors que ceux cités dans la littérature (7,8), préparés à partir de lithiens n'étaient pas décrits. Nous avons constaté que le vinylcuivre résultant de l'échange entre la magnésien du bromure d'iso-crotyle et le bromure cuivreux à -50°C est jaune et insoluble dans le tétrahydrofuranne. Par élévation de température, il devient marron foncé puis conduit à une solution verte foncée à -25°C. Cette solution est en tous points comparable aux vinyl-cuivres obtenus par addition et possède la même réactivité. La couleur verte laissant supposer la présence de radicaux libres, nous avons constaté en résonance paramagnétique électronique l'absence de ces derniers.

La faible stabilité des vinylcuivres nous a conduit à essayer de les stabiliser par coordination.

TABLEAU IX

Addition sur l'acétylène, les alkynes-1 primaires, secondaires ou tertiaires et sur les énynes 1-5;



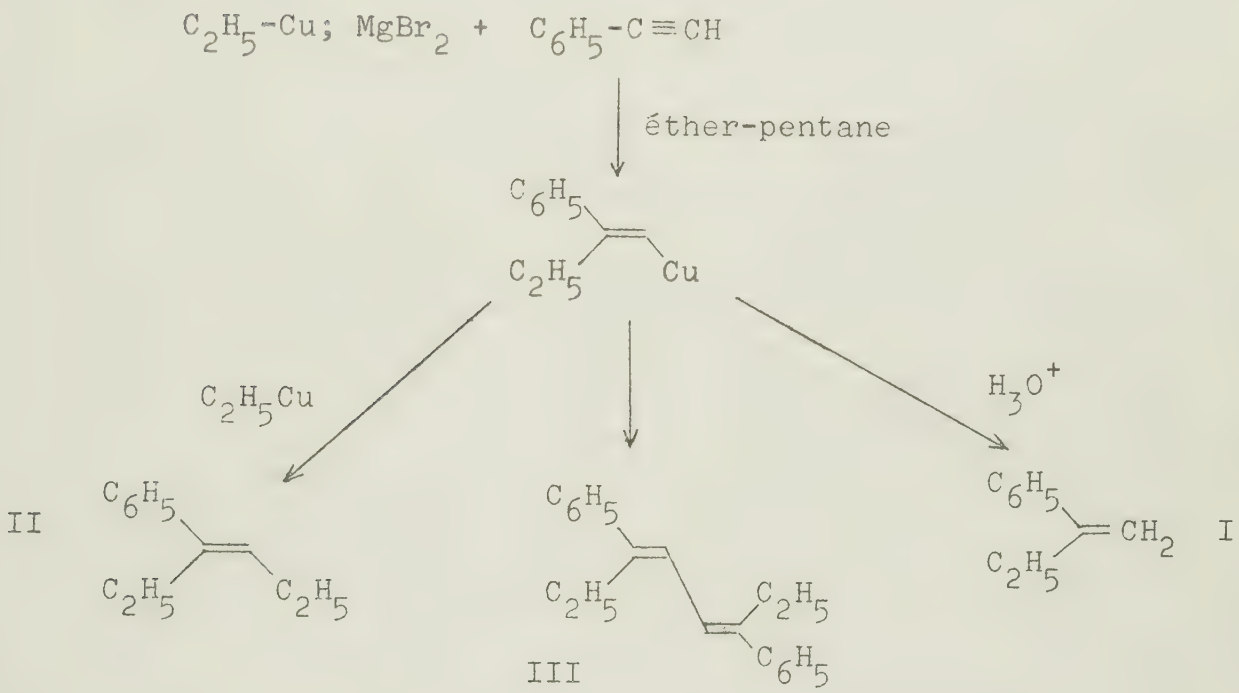
R	Rendement en Oléfine	Essai n°
H*	70% (a)	59
CH_3	87% (a)	60
C_2H_5	85%	61
n-C_4H_9	80%	62
n-C_5H_{11}	85%	63
n-C_6H_{13}	82%	64
n-C_8H_{17}	84%	65
	75%	66
t-C_4H_9	0	67
$(C_2H_5)_2CH$	20%	67 bis

*Mélange éther-pentane 50/50

(a) Rendement en diène après oxydation

TABLEAU X

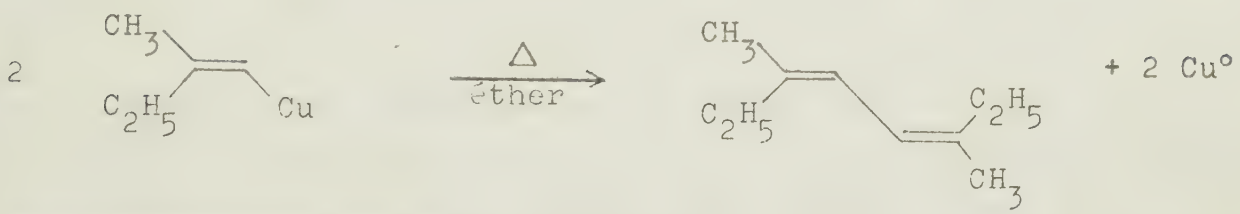
Addition sur le phénylacétylène

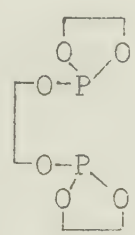
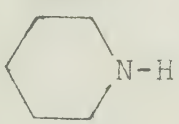


Nombre de C_2H_5-Cu	T°C	Durée	ligande	Rendement en:			Essai n°
				I	II	III	
1	-10°C	1h30	0	10%	10%	6%	68
1	-16°C	48h	0	42,5%	12,5%	9%	69
1	-35°C	72h	0	42,5%	10%	7%	70
1	-10°C	1h30	1P(OEt)$_3$	traces	0	0	71
2	-30°C	44h	0	12%	35%	5%	72

TABLEAU XI

Stabilisation de vinylcuivres par coordination



Ligande	Nombre d'équivalent	Température d'apparition de Cu et du diène	Essai n°
$P(OC_2H_5)_3$	1	+15°C	73
"	2	+25•C	74
"	3	+25•C	75
	2	+35•C	76
	1	stable 72h* à +25°C	77
$(C_6H_5)_3P$	2	+25°C	78
$(C_4H_9)_2S$	2	0°C	79
TMEDA	1	-5°C	80
	2	-10•C	81
LiI	1	-10°C	82

*Nous n'avons pas effectué d'essai de décomposition rapide

Les résultats obtenus (essais 73 à 81) ont montré que la stabilisation décroissait selon:

$$P(OR)_3 > R_2S > R_3N$$

ces dernières étant sans effet appréciable. Enfin l'addition d'iodure de lithium ne semble pas conduire à l'hétérocuprate, on n'observe en effet aucune stabilisation (essai 82).

CONCLUSION

On peut facilement accéder aux organocuivreux vinyliques mono ou bisubstitués en β par addition régio et stéréospécifique d'un alkyl-cuivre sur un hydrocarbure acétylénique vrai, ou sur l'acétylène. Nous avons mis en évidence le rôle important des sels de magnésium lors de cette addition ainsi que l'influence de la nature du squelette de l'alcyne et de l'organométallique. Les vinyl-cuivres ainsi obtenus se décomposent dès -10°C, mais ils peuvent être stabilisés jusqu'à la température ambiante grâce à l'action de divers coordinats.

DEUXIEME PARTIE

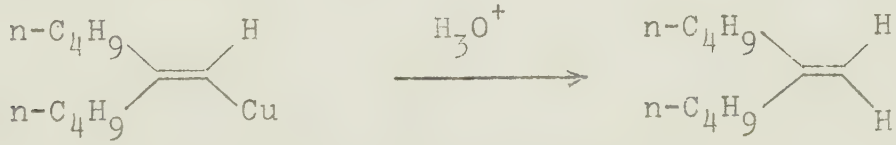
Réactivité des vinyl-cuivres

1°) SYNTHESE D'ALCENES-1; PREUVES DE REGIOSPECIFICITE

L'existence de l'organométallique ainsi que la régiospécificité de l'addition sont démontrées par hydrolyse et deutérolyse.

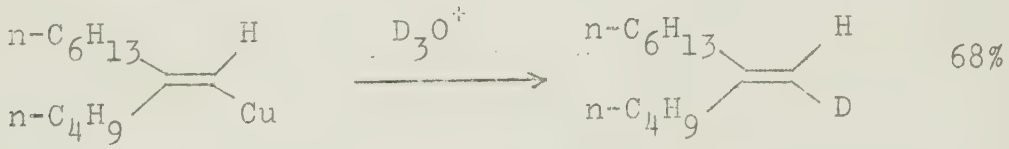
Par hydrolyse des vinyl-cuivres, on obtient les alcènes-1 avec des rendements de 80 à 85% (6)

Ainsi le butyl-2 héxène-1 est préparé avec 82% de rendement selon:



Ce dernier montre en RMN un singulet à 4,6 ppm qui ne peut provenir que du méthylène vinylique (le rapport alkyl-vinyl étant de 9 pour 1).

La deutérolyse conduit à l'oléfine monodeutériée avec 68% de rendement. On utilise une solution 5M d'acide chlorhydrique et acétique deutérés(D_2O + CH_3COCl) car les vinyl cuivres réagissent lentement sur l'eau pure et se décomposent partiellement en diène.



Le spectre de RMN de cette oléfine présente un singulet à 4,6 ppm, ce dernier étant plus large que dans le cas précédent. L'intégration correspond à 98% d'incorporation en deutérium.

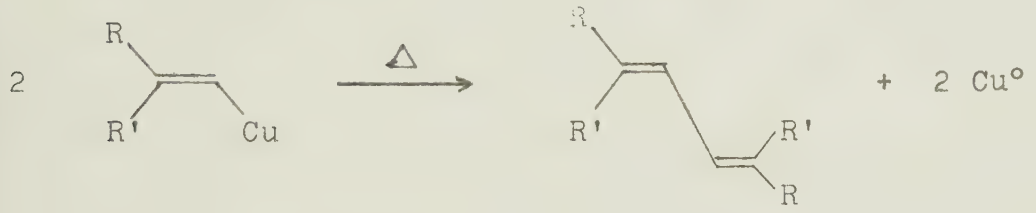
2°) PREPARATION DE DIENES CONJUGUES SYMETRIQUES

Des travaux antérieurs effectués au laboratoire ont montré que les vinyl-cuivres obtenus par addition se couplent stéréospécifiquement en dièmes.

Ceux-ci peuvent être obtenus selon deux voies:

a) thermolyse

Par décomposition thermique (à partir de -10°C) les vinyl-cuivres donnent une réaction de couplage, cette dernière se manifestant par l'apparition de cuivre métallique.

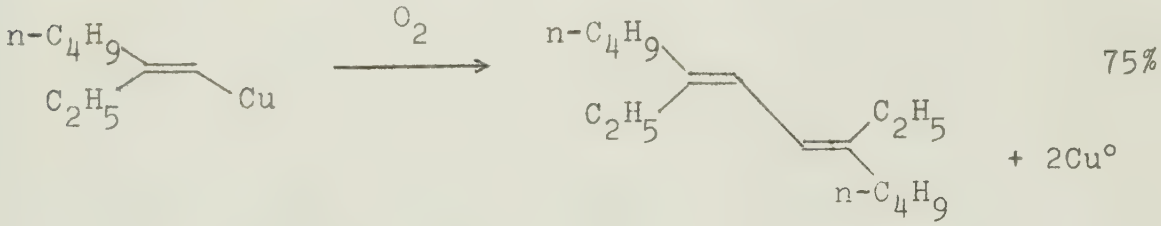


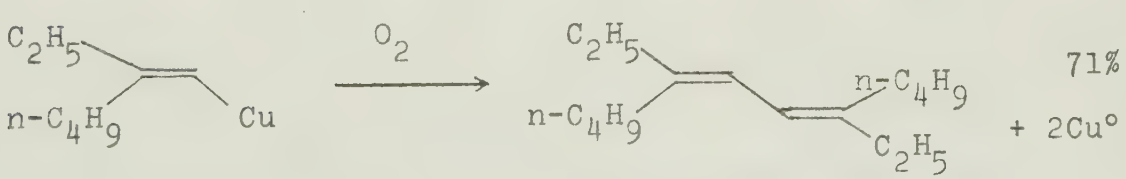
b) Oxydation

Celle-ci est réalisée par passage d'un courant d'oxygène dans la solution de vinyl-cuivre.

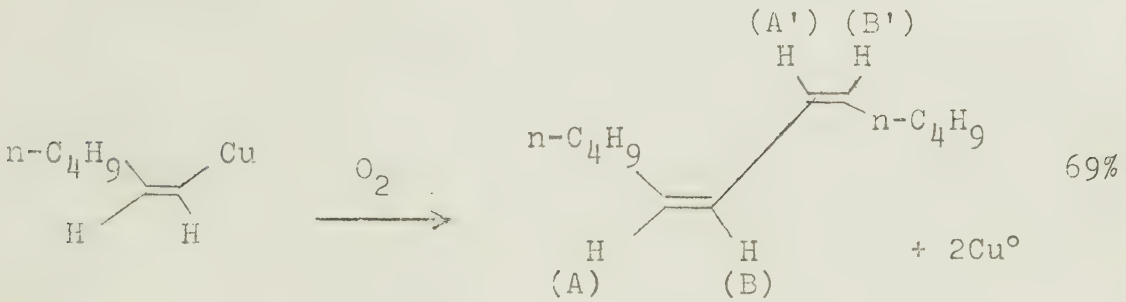
Cette dernière méthode conduit à des rendements supérieurs en diène (essais 83 et 84). On peut ainsi préparer ces derniers avec 70 à 75% de rendement pour les tétrasubstitués et de 65 à 70% pour les disubstitués (essais 84 à 91).

La stéréospécificité du couplage a été vérifiée en comparant en CPG les deux isomères suivants:





La configuration Z-Z a été prouvée sur le dodécadiène 5-7 préparé selon:



Ce dernier donne un pic en CPV. Il montre en infra-rouge une absorption à 710cm^{-1} et en RMN un couplage des protons éthyléniques $J_{AB} = J_{A'B'} = 8$ Hz, ce qui est caractéristique d'une double liaison bisubstituée Z .

TABLEAU XII

Préparation de diènes par couplage des vinyl-cuivres

R	R'	Rendement en diène	Essai n°
CH_3	n-C_4H_9	54 %*	83
CH_3	"	74 %	84
n-C_4H_9	C_2H_5	75 %	85
C_2H_5	n-C_4H_9	71 %	86
n-C_4H_9	"	78 %	87
C_6H_5	C_2H_5	60 %	88
C_6H_5	n-C_4H_9	57 %	89
H	"	69 %	90
H	C_2H_5	66 %	91

*Obtenu par thermolyse

3°) BROMOLYSE ; IODOLYSE

a) Bromolyse

Le brome se comporte comme un oxydant vis à vis des vinyl-cuivres et provoque leur couplage en diènes. Divers agents de bromation ont été essayés sans résultat:

-tribromure de triméthyl-phényl-ammonium

($C_6H_5\overset{+}{N}\leq$, Br_3^-)

- N-bromo-succinimide

Le seul essai positif a été effectué avec le brome dans la pyridine, mais les rendements sont faibles (35%).

b) Iodolyse

L'iode réagit rapidement sur les vinylcuivres pour conduire aux iodo-1 alcènes-1 mono ou bisubstitués en 1 stéréospécifiquement. Les premiers essais ont été effectués en ajoutant à -20°C une solution d'iode dans l'éther (essai 92). Cependant cette méthode nécessite de grandes quantités de solvant et conduit à un produit souillé d'iode. L'utilisation du complexe iode-pyridine donne un rendement plus faible (essai 93). Par contre, l'addition en une fois d'iode solide (finement broyé) à -50°C, suivie d'un réchauffement à -30°C, fournit de meilleurs résultats (essai 94). La faible solubilité de l'iode entraîne une réaction douce à cette température. L'iode en excès est ensuite détruit par le phosphite d'éthyle, ce qui permet d'isoler l'iodo-vinylique sans trace d'iode.

TABLEAU XIII

Différentes méthodes d'iodolyse

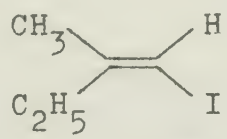
	Rendement en iodo-vinylique	Essai N°
I_2 dans l'éther	66,5%	92
I_2- pyridine	40 %	93
I_2 solide puis $P(OC_2H_5)_3$	75 %	94

Nous avons pu préparer divers iodo-1 alcènes-1 avec des rendements de 70-75% pour les bisubstitués et de 65% pour les monosubstitués (essais 95 à 100).

La stéréospécificité de l'iodolyse a été vérifiée par CPV. La stéréochimie a été prouvée:

- dans le cas des monosubstitués par la présence d'une bande d'absorption en IR à 685cm^{-1}

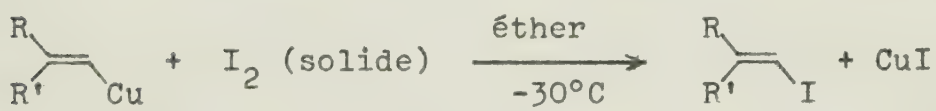
- pour les bisubstitués: le spectre de RMN de l'iodo-1 méthyl-2 butène-1 présumé (Z) montre un



couplage $J_{(CH_3-H)}$ = 1,1 Hz caractéristique de la stéréochimie Z (pour ces couplages on a J cis > J trans) (12). Ceci confirme les résultats de WHITESIDES et coll. qui avaient déjà montré cette rétention de structure (7).

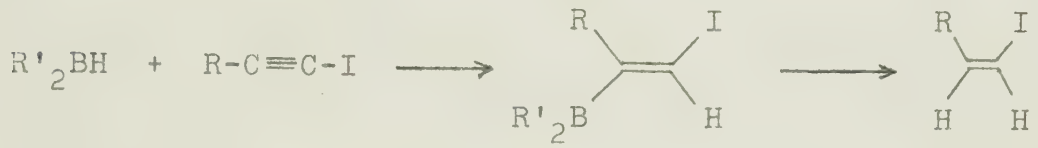
TABLEAU XIV

Préparation d'iodo-vinyliques



R	R'	Rendement en iodo-vinylique	Essai n°
H	C_2H_5	65%	95
H	n-C_4H_9	64%	96
n-C_4H_9	C_2H_5	75%	97
CH_3	C_2H_5	76%	98
C_2H_5	i-C_4H_9	73%	99
C_2H_5	n-C_4H_9	71%	100

La seule méthode permettant d'accéder jusqu'à présent aux iodo-1 alcènes-1 monosubstitués (Z) avec de bons rendements est décrite par ZWEIFEL et ARZOUMANIAN (13) selon:



(90 à 95%)

Elle nécessite cependant la préparation d'iodo-1 alcyne-1.

Les iodo-vinyliques ββ bisubstitués stéréospécifiquement n'ont jamais été préparés à notre connaissance. En conclusion, l'iodolyse des vinylcuivres préparés par addition permet d'obtenir les iodo-1-alcènes-1 mono ou bisubstitués stéréospécifiquement en 2 , elle est particulièrement intéressante dans ce dernier cas.

4°) ALCOYLATION DE VINYL-CUIVRES

A) Rappel

On connaissait jusqu'à présent peu de méthodes permettant d'accèder aux oléfines di ou trisubstituées stéréospécifiquement:

- la réduction d'alcyne bisubstitué (14)
- l'attaque d'un acétate d'allyle par un diméthyl-cuprate de lithium selon CRABBE et coll.(15) et ANDERSON et al.(16).
- la fragmentation stéréospécifique d'un cycloalcane selon ZURFLÜH (17).

Hormis la première méthode qui fournit uniquement des oléfines bisubstituées, ces préparations, d'une part conduisent à des rendements moyens et d'autre part, nécessitent l'emploi de matières premières difficilement accessibles. On peut également citer des voies d'accès qui sont très stéréosélectives, mais obligent d'effectuer une purification en chromatographie:

- l'ouverture de cyclopropyl carbinol selon JULIA (18)
- l'attaque d'un magnésien sur une cétone α chlorée qui conduit à une chlorhydrine de conformation fixée puis en 3 étapes à l'oléfine trisubstituée selon CORNFORTH (19).
- la transposition de Claisen d'éther de vinyle et d'allyle selon VINTORELLI et FAULKNER (20,21).

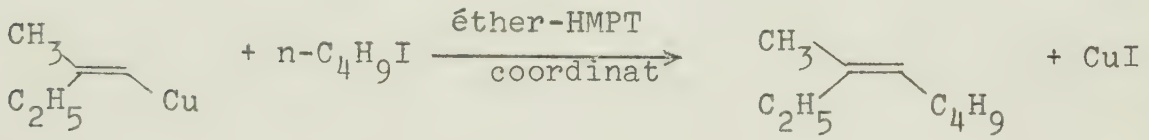
B) Influence de divers solvants et coordinats sur la réactivité des vinyl-cuivres vis-à-vis de divers dérivés halogénés.

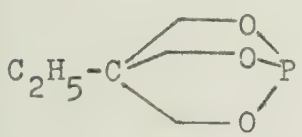
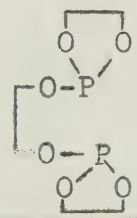
Les bromures allyliques se condensent sur les vinyl-cuivres à -15°C en présence de HMPT en donnant de 50 à 55% d'alcoylation. Cependant, la stabilité des vinyl-cuivres ne permettant pas d'opérer à des températures plus élevées, la condensation d'autres agents alcoylants tels les iodures d'alkyle ne pouvait avoir lieu. Nous avons alors étudié

l'influence de divers coordinats dans le but de stabiliser ces organométalliques vinyliques et de les alcoyler à des températures plus élevées.

Les résultats obtenus montrent que le rendement en condensation (avec R-I) est fonction du pouvoir stabilisant des ligandes employés (essais 101 à 107), cependant, des coordinats très stabilisants s'avèrent inutiles car ils ralentissent la réaction sans améliorer les rendements (essai 106 et 107). Il ressort de cette étude que le phosphite d'éthyle permet d'obtenir les meilleurs rendements tout en n'augmentant pas la durée de la réaction (essai 105).

TABLEAU XV

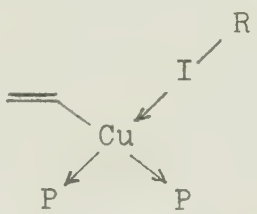


Coordinat	Nombre d'équivalent*	Durée	T°C	Rdt %	Essai N°
pyrrolidine	2	12h	-10	traces	101
TMEDA	1	12h	-5	28	102
CN	1	12h	+10	10	103
$(C_4H_9)_2S$	2	12h	+10	30	104
$P(OC_2H_5)_3$	2	3h	+20	58	105
	2	20h	+20	56	106
	1	72h	+20	59	107

*par rapport au vinyl-cuivre

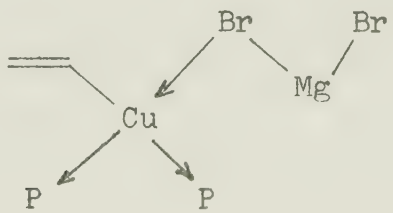
Nous avons ensuite étudié l'influence des proportions de phosphite d'éthyle, de HMPT et d'agent alcoylant sur les rendements. On constate ainsi que la présence simultanée de HMPT et de phosphite est indispensable et que l'on doit employer deux ou trois équivalents de ce dernier (essai 109 et 110). Par contre, un un excès d'agent alcoylant semble inutile. Cette réaction a lieu à température ambiante après addition de l'halogénure à -10°C (essai 115).

Le rôle du phosphite d'éthyle est de stabiliser le vinyl-cuivre en créant un complexe où le cuivre serait donneur: l'iodure d'alkyle pourrait alors se coordiner plus facilement, le cuivre devenant plus accepteur vis-à-vis de l'atome d'iode. On aurait alors un complexe de type:



qui évoluerait ensuite pour conduire au produit d'alcoylation.

Dans cette hypothèse, le rôle du HMPT pourrait être de précipiter les sels de magnésium présents dans le milieu. En effet, ces derniers peuvent empêcher ou ralentir la formation du complexe ci-dessus en donnant des complexes du type:



Ce qui expliquerait le résultat médiocre obtenu sans HMPT (essai 113) et le fait que le DMF d'une polarité analogue à celle du HMPT ne puisse le remplacer (essai 116).

TABLEAU XVI

Influence des proportions de HMPT, de phosphite et d'halogénures

Nombre de mole*			Durée	T°C	Rdt %	Essai n°
$P(OC_2H_5)_3$	HMPT	CH_3I				
3	2	2	15h	-5	63	108
3	2	2	2h	+20	59	109
2	2	2	15h	-5	53	110
2	2	1	10h	+20	50	111
0	2	2	15h	+20	41	112
2	0	2	15h	+20	20	113
1	2	2	15h	+20	25	114
3	2	1	1/2h -10	2h +20	62	115
3	2 DMF	2	"	"	25	116

*par rapport au vinyl-cuivre

C) Synthèse d'oléfines bi et trisubstituées stéréospécifiquement

Nous avons réalisé diverses alcoylations de vinylcuivres selon les conditions décrites précédemment.
Les rendements varient selon la nature de l'agent alcoylant R-X:

X : $I > Br > Cl > OTs \simeq O$ (essais 117 à 119 et 121 à 123)

ce qui correspond à un caractère mou décroissant d'après la théorie des acides et bases durs et mous selon PEARSON (22,23,24). En effet,le cuivre (I), acide mou, réagira plus facilement avec des bases molles.

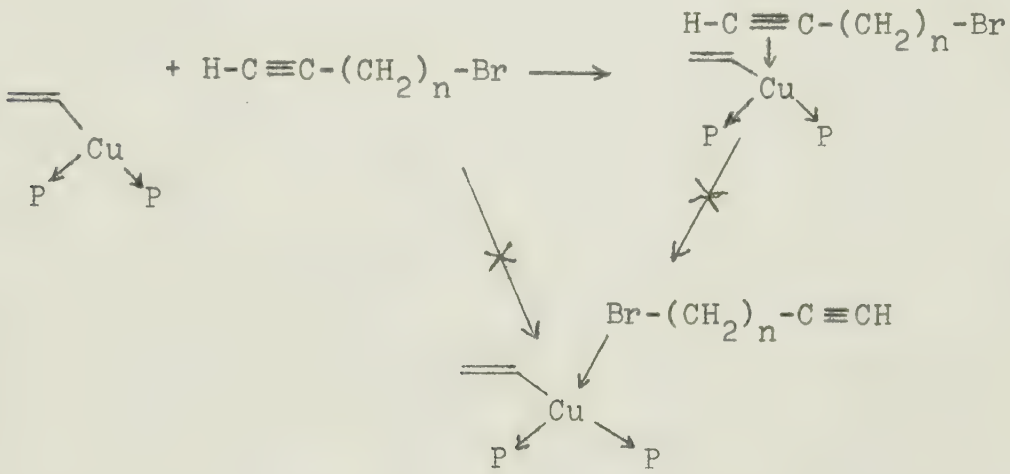
On constate également que les rendements augmentent en fonction de la mobilité de l'halogène

$$C_6H_5CH_2Br > R\text{-}OCH_2\text{-}Br > CH_2{=}CH\text{-}CH_2Br > C_4H_9Br$$

(essais 126, 131,122 et 117). Cependant, avec des halogènes très mobiles on peut avoir des réactions d'échange halogène-métal qui nuisent à la réaction de condensation. Ainsi, pour les éthers α halogénés secondaires (essais 133 et 134), on constate que le dérivé chloré est supérieur au bromé correspondant.

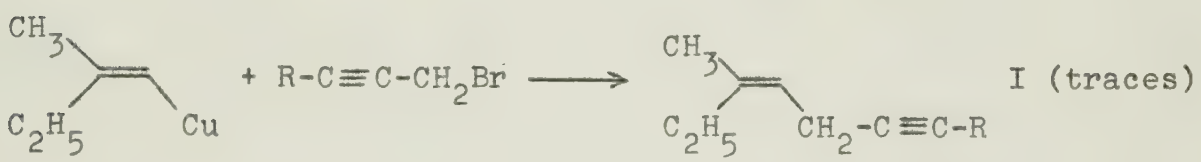
Les iodo-alcanes secondaires se condensent difficilement (essai 135) ainsi que le chlorure de triméthylsilyle (essai 135), dans ce dernier cas on peut invoquer le caractère "dur" de l'halogène.

Remarquons enfin que nous n'avons pu condenser des halogénures propargyliques ou homopropargyliques. On peut penser que la triple liaison joue le rôle de ligande donneur et empêche la coordination de l'halogène sur le cuivre (essais 137 à 140) selon:

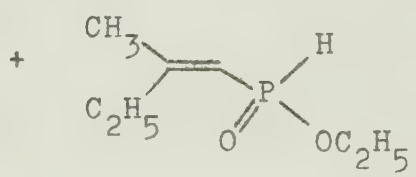


n=1,2

Avec le bromure de propargyle et le bromo-3 phényl-1 propyne-1 (C_6H_5-C≡C-CH_2Br), on obtient à côté de traces du produit attendu I, un vinyl-phosphonite II dont nous ne pouvons expliquer la formation. Cette nouvelle voie d'obtention de dérivés vinyliques est étudiée hors du cadre de ce travail.



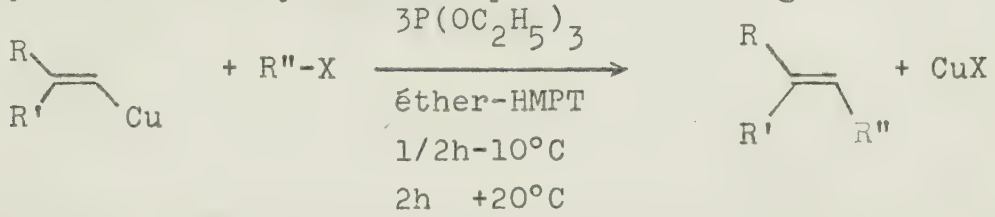
I (traces)



II (30%)

TABLEAU XVII

Alcoylation de vinyl-cuivres par divers halogénures



R	R'	R"	X	Rdt en Oléfine	Essai n°
CH_3	C_2H_5	$n\text{-}C_4H_9$	Br	39%	117
"	"	"	I	58%	118
"	"	$n\text{-}C_7H_{15}$	OTs	0	119
$n\text{-}C_4H_9$	$n\text{-}C_4H_9$	CH_3	I	63%	120
CH_3	C_2H_5	$CH_2=CH\text{-}CH_2\text{-}$	Cl	33%	121
"	"	"	Br	55%	122
"	"	"	I	73%	123
$n\text{-}C_4H_9$	C_2H_5	"	Br	55%	124
C_2H_5	$n\text{-}C_4H_9$	"	"	44%	125
CH_3	C_2H_5	$C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}$	Br	85%	126
H	C_2H_5	"	Br	45%*	127
$n\text{-}C_4H_9$	C_2H_5	$pCl\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}$	Cl	61%	128
CH_3	C_2H_5	$CH_3\text{-}O\text{-}CH_2$	Cl	70%	129
"	"	$C_2H_5\text{-}O\text{-}CH_2$	Cl	67,5%	130
"	"	"	Br	83%	131
$n\text{-}C_4H_9$	C_2H_5	$CH_3\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}$	Cl	65%	132

*La présence de pentane nécessaire, lors de l'addition, est nuisible lors de l'alcoylation.

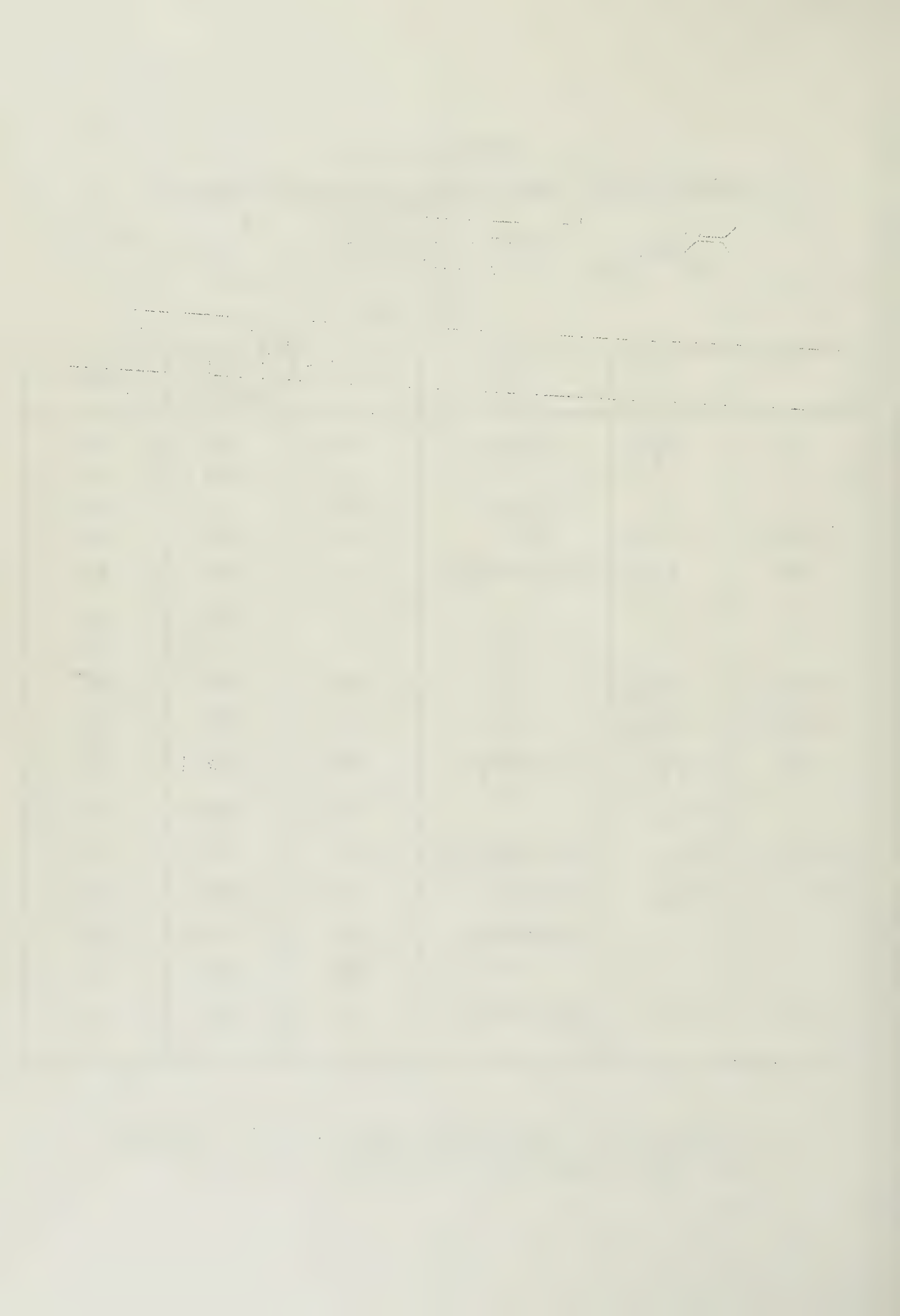
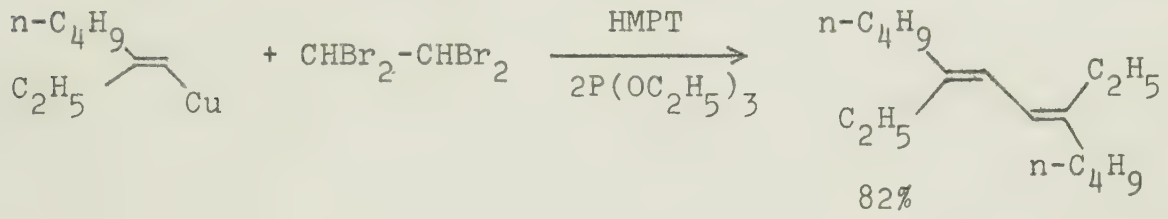


TABLEAU XVII

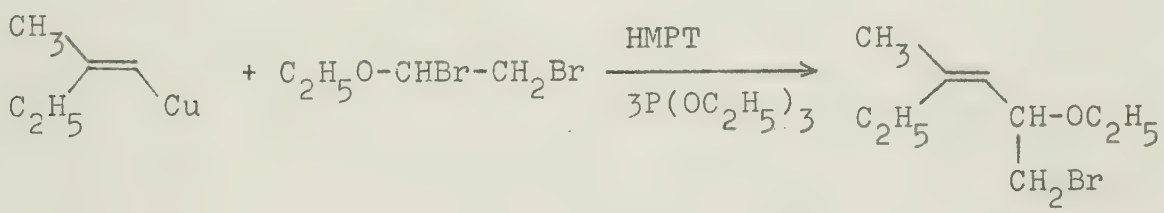
R	R'	R"	X	Rdt en Oléfine	Essai N°
CH_3	C_2H_5	$Cl-CH_2CH_2-O-\underset{CH_3}{CH}-$	Cl	51%	133
"	"	"	Br	20%	134
$n-C_4H_9$	C_2H_5	$i-C_3H_7-$	I	15%	135
"	"	$(CH_3)_3Si-$	Cl	0	136
CH_3	C_2H_5	$H-C\equiv C-CH_2-$	Br	10%	137
"	"	"	I	traces	138
"	"	$C_6H_5-C\equiv C-CH_2-$	Br	10%	139
"	"	$H-C\equiv C-CH_2CH_2-$	I	0	140

Les dérivés dihalogénés en 1-2 subissent une réaction d'élimination. Ainsi, le tétrabromo 1-1,2-2 éthane fournit 82% de diène et 54% de dibromo-éthylène 1-2:

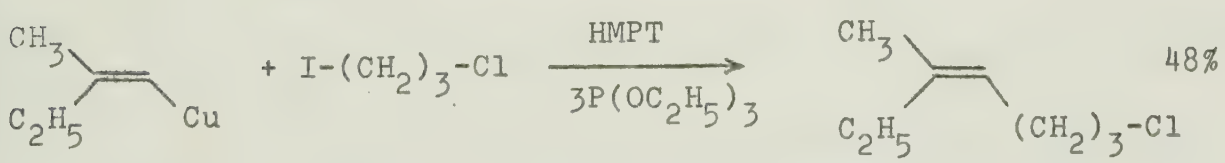


+ CHBr =CHBr 54%(cis + trans)

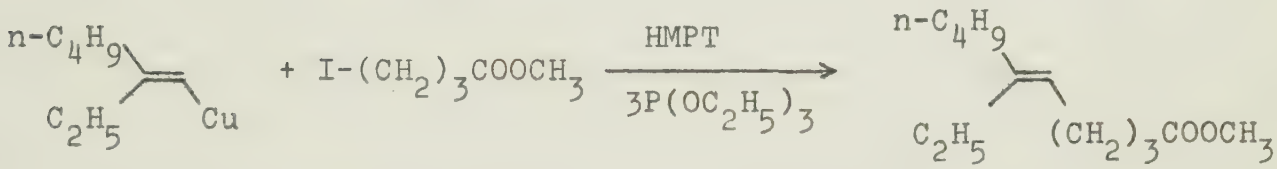
Divers essais réalisés avec des dihalogénoéthanes ont montré que l'élimination avait lieu quelque soit la nature des halogènes.L'iodo-1 éthane-2 subit également l'élimination, qu'il soit sous forme d'alcoolate cuivreux ou bloqué par le dihydropyranne. On peut cependant, si l'un des deux halogènes est activé, obtenir la réaction de condensation en compétition avec l'élimination. Ainsi un éther α ,β -dibromé fournit 38% de l'éther allylique secondaire:



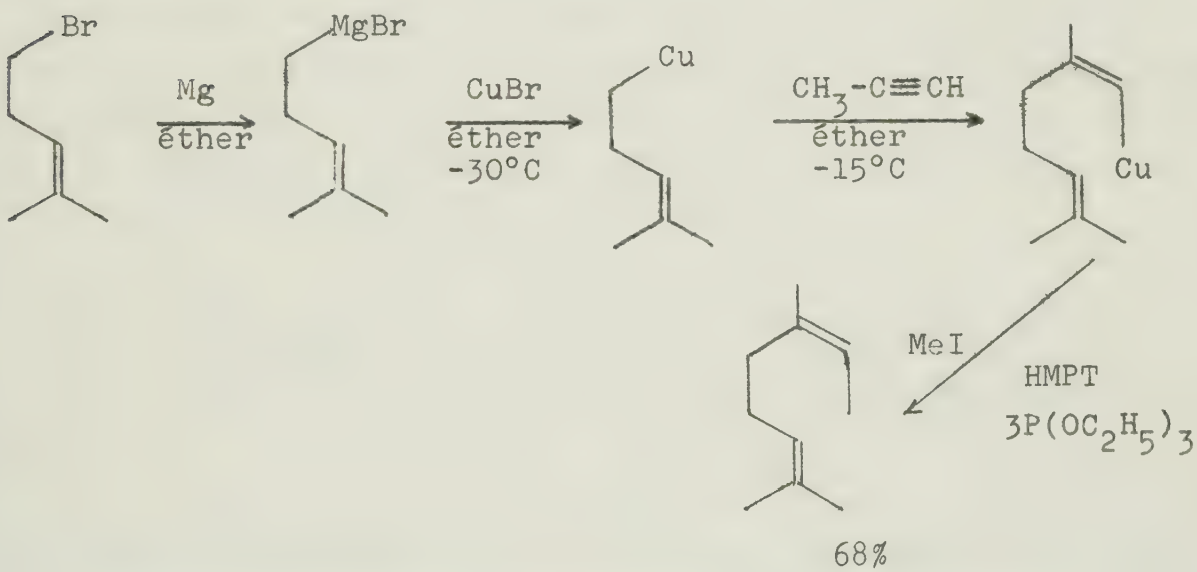
Les dérivés dihalogénés 1-3 donnent la réaction normale de condensation



Alors que les cétones ou esters α ou β halogénés conduisent aux dienes, on peut condenser sans difficulté des esters ou cétones- γ-halogénés.Ainsi, le γ -iodo butyrate de méthyle fournit 56% de l'ester insaturé selon:



Nous avons appliqué cette méthode à la synthèse d'un produit naturel, le dihydromyrcène obtenu avec 68% de rendement (calculé d'après le bromure homoallylique de départ) selon:

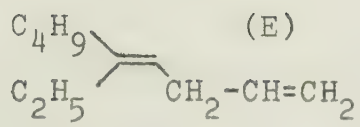


68%

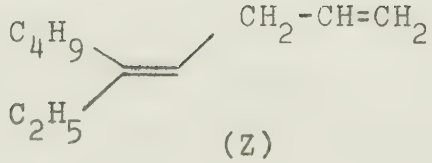
D) Preuves de stéréospécificité de la réaction d'alcoylation

La stéréospécificité a été prouvée en comparant en CPV* les éthyl-5-nonadiènes1-4 isomères (Z et E)

*sur colonne capillaire SE 30 de 50m

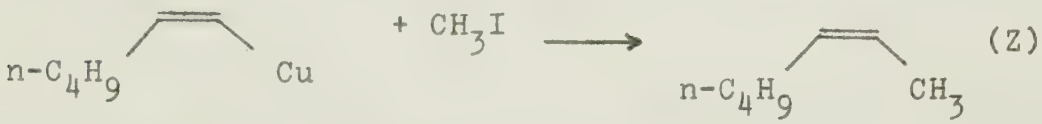


(E)



(Z)

préparés selon notre méthode à partir, soit de l'hexyne-1, soit du butyne-1, ainsi que l'heptène-2-(Z) préparé selon:

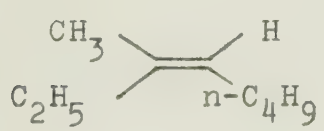


avec le mélange des isomères Z + E commercial.

Dans tous les cas nous n'avons pu discerner la présence de l'autre isomère ce qui représente une pureté supérieure à 99,5%.

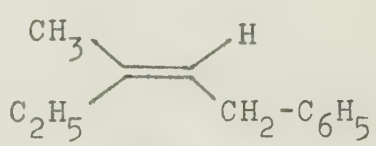
La configuration des isomères a été établie:

- pour les bisubstitués, par la présence en IR d'une bande d'absorption à 710cm^{-1} (pour l'heptène-2 (Z) et à 720cm^{-1} (pour le nonadiène 1-4) caractéristiques d'une double liaison bisubstituée de stéréochimie Z .
- pour les trisubstitués nous avons comparé en RMN les composés suivants, préparés selon notre méthode:



I

et



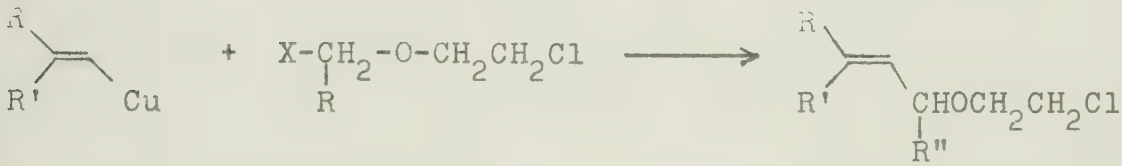
II

Déplacements chimiques en ppm (δ)	I	II	($\Delta\delta$)
CH_3	1,65	1,71	0,06
CH_3CH_2	1,98	2,1	0,12
H	5,03	5,26	0,23

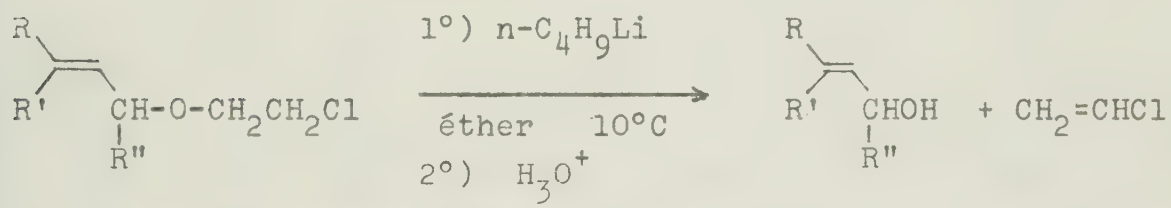
Les différences Δ de δ sont dues à la présence du cycle benzénique dans II. L'anisotropie du groupe phényle déplace d'avantage le méthylène du groupe éthyle (en cis) que le méthyle (en trans), ceci confirme la position de ces deux groupements par rapport au benzyle et donc au butyle.

E) Synthèse d'alcools allyliques; applications de la réaction d'alcoylation

Les vinyl-cuivres réagissent sur les éthers α chlorés (ou αbromés)β' -chlorés pour conduire avec de bons rendements aux éthers d'allyle et de β -chloro-éthyle selon:



ces éthers traités par le butyl-lithium dans l'éther, subissent une réaction d'élimination et conduisent après hydrolyse aux alcools allyliques primaires ou secondaires, mono ou bisubstitués stéréospécifiquement:



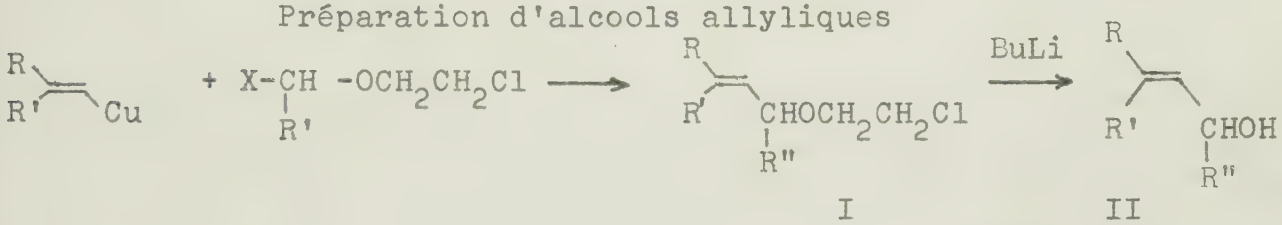
Cette réaction d'élimination avait déjà été mentionnée par SCHÖLKOPF (25) dans des cas semblables. Divers réactifs pouvant remplacer le butyl-lithium comme le magnésium ou le zinc n'ont pas permis d'améliorer les résultats.

Comme nous l'avons signalé précédemment, les rendements augmentent lors de la première étape pour les éthers α- halogénés primaires (R"=H) s'ils sont bromés et non chlorés alors que l'on observe l'effet inverse pour les secondaires (Cl > Br) (essai 141 et 142, 144 et 145).

Nous avons ainsi préparé divers alcools allyliques (65 à 70% de rendement global pour les primaires et 40 à 45% pour les secondaires).

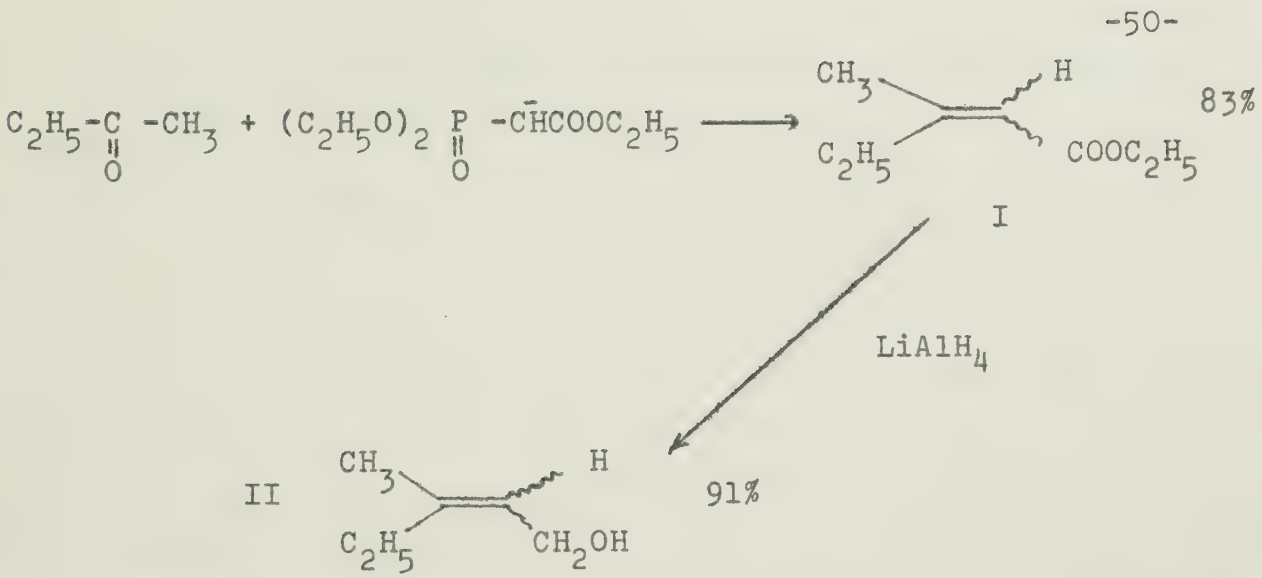
TABLEAU XVIII

Préparation d'alcools allyliques



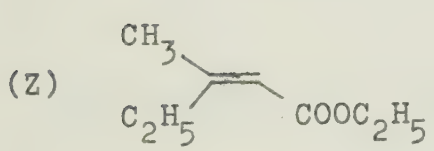
R	R'	R"	X	Rendement en I	Rendement en II	Essai n°
CH_3	C_2H_5	H	Cl	66%	85%	141
"	"	"	Br	82%	85%	142
C_2H_5	i-C_4H_9	"	Br	78%	85%	143
CH_3	C_2H_5	CH_3	Cl	51%	81%	144
CH_3	C_2H_5	CH_3	Br	20%	81%	145

La stéréospécificité de ces réactions a été prouvée en comparant le methyl-3 pentène-2 ol obtenu dans l'essai 142 par notre méthode, avec le mélange des isomères Z + E préparé selon une méthode non stéréospécifique:

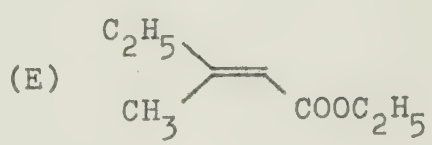


Par CPV* on peut aisément distinguer les deux isomères Z et E de II, alors que notre échantillon ne fournit qu'un seul pic. On peut ainsi évaluer la pureté de cet isomère à plus de 99,5%.

Sa configuration (Z) peut être prouvée par RMN: en effet, l'ester I (Z + E) montre pour le groupe méthyle allylique deux singulets à 1,84 et 2,10ppm; on attribue facilement ces déplacements, l'effet de déblindage du carbonyle sur ce méthyle étant plus fort dans l'isomère E que dans l'isomère Z



$\delta\ CH_3 = 1,8$ ppm

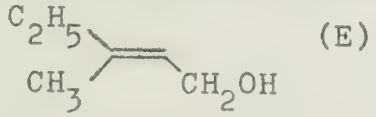


$\delta\ CH_3 = 2,1$ ppm

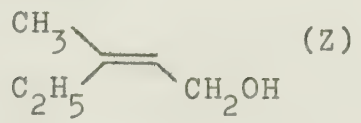
On trouve par intégration un rapport $\frac{E}{Z} = \frac{3}{1}$ (confirmé en CPV). Après réduction de cet ester en alcool II, on observe deux singulets correspondants aux groupes methyles allylique à 1,62 et 1,68ppm dont l'intégration donne un rapport $\frac{3}{1}$ confirmé en CPV. La rétention de structure lors

*colonne SE 30; 3m

de cette réduction permet d'attribuer au composé le plus abondant la structure E, soit:



(E)



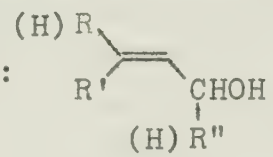
(Z)

δ CH_3=1,62 ppm δ CH_3=1,68 ppm

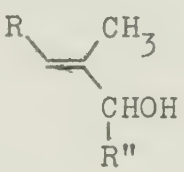
Notre isomère montre en RMN un singulet correspondant au méthyle allylique à 1,68ppm ce qui confirme sa structure Z il est de plus identifié comme tel par CPV par rapport au mélange Z + E*.

Cette voie d'accès aux alcools allyliques substitués stéréospécifiquement est à notre connaissance nettement supérieure à celles décrites dans la littérature. Ainsi, le méthyl-3 pentène-2-ol, point de départ d'une synthèse de l'hormone juvénile (26) avait été préparé récemment par MATSUI et coll. avec 17% de rendement en 8 étapes (27) alors que notre méthode fournit ce même alcool en 2 étapes avec 70% de rendement. Signalons enfin que COREY (28) et SCHNEIDER (29) avaient préparé des alcools allyliques d'après la réaction de SCHLOSSER avec de bons rendements, mais ils ne pouvaient accéder aux mêmes motifs:

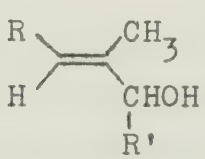
présent travail, accès à :



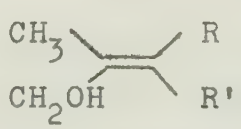
selon COREY:



selon SCHNEIDER:



et



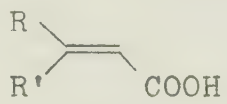
*injection du mélange Z + E avec notre isomère.

5°) CARBONATATION DES VINYLCUIVRES

A) Rappel

Les seules voies d'accès aux acides αβ-éthyléniques mono ou bisubstitués stéréospécifiquement, connues jusqu'à présent, étaient:

- la semi hydrogénation d'esters αβ-acétyléniques selon LINDLAR pour les monosubstitués Z (30) (31)
- l'addition d'alkyl-cuivres sur l'acide propiolique pour les monosubstitués (E) (6)
- l'addition d'un dialkyl-cuprate de lithium sur les esters ou les acides αβ-acétyléniques (32) pour accéder à :

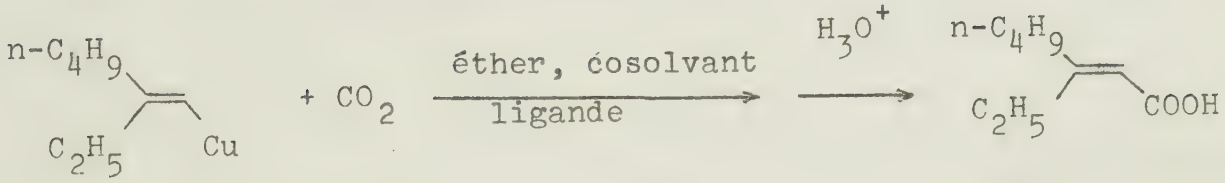


B) Etude de la carbonatation des vinylcuivres

La seule carbonatation de cuivreux effectuée jusqu'à présent était celle du méthyl-cuivre, coordiné par trois triphényl-phosphines, décrite récemment par YAMAMOTO (33), et celle d'un perfluoroalkyl-cuivre dans le diméthylacétamide (34). Nous avons constaté que les vinylcuivres absorbaient le gaz carbonique en présence de HMPT pour conduire après hydrolyse aux acides αβ-éthyléniques avec des rendements de 50% (essai 150)

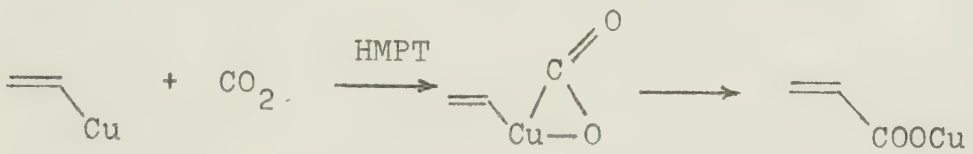
Divers ligandes ou solvants ne permettaient pas d'améliorer ce résultat (essais 146 à 149 et 158 à 160). Cependant avec le phosphite d'éthyle (en présence de HMPT), on constate que le rendement augmente en fonction inverse de la quantité de phosphite présente dans le milieu (essais 152 à 156), ainsi pour une quantité presque catalytique (0,1 équivalent) le rendement est quasi quantitatif (essai 156).

TABLEAU XIX

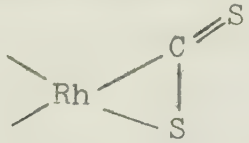


Cosolvant	Ligande	Rdt en acide	Essai N°
THF	2 $P(OC_2H_5)_3$	36%	146
THF	2 $P[N(CH_3)_2]_3$	41%	147
THF	2 $P(C_6H_5)_3$	45%	148
N-méthyl-pyrrolidone	0	11%	149
HMPT	0	48%	150
"	2 $P[N(CH_3)_2]_3$	60%	151
"	3 $P(OC_2H_5)_3$	traces	152
"	2 "	40%	153
"	1 "	60%	154
"	0,5 "	69%	155
"	0,1 "	98%	156
0	0,1 "	0	157
	$CH_3-C\equiv N$	0	158
	pyridine	0	159
	pyrrolidine	0	160

Dans cette réaction, le HMPT pourrait permettre la formation d'un complexe vinyl-cuivre, gaz carbonique qui évoluerait ensuite par insertion pour conduire au carboxylate cuivreux:



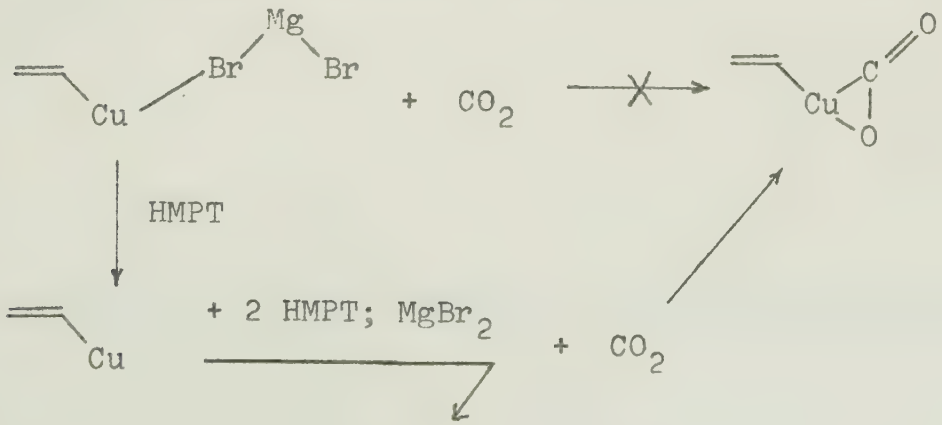
La structure (hypothétique) de l'intermédiaire est proposée par analogie avec des complexes du type:



(35)

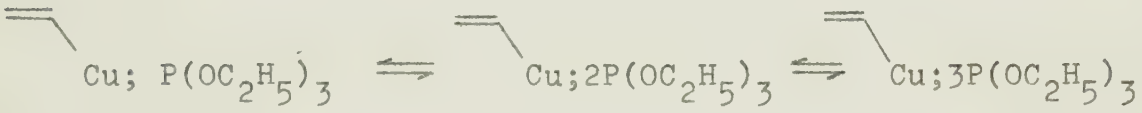
dont seulement deux faisant intervenir le gaz carbonique ont été décrits; l'un du rhodium (36), l'autre du platine(37).

En effet, comme pour l'alcoylation, le bromure de magnésium peut empêcher la formation du complexe avec le gaz carbonique(ligande de type σ donneur), par suite de la coordination déjà existante brome-cuivre (où le brome est également de type σ donneur). Le rôle du HMPT serait alors de précipiter les sels de magnésium ce qui explique que la N-méthyl-pyrrolidone, d'une polarité analogue, ne puisse le remplacer (essais 149 et 150). La formation d'un complexe évoluant en carboxylate cuivreux est à rapprocher du cas des argentiques pour lesquels ce fait a déjà été prouvé (38).



Pour interpréter l'action du phosphite d'éthyle, nous avons admis deux hypothèses:

D'une part, l'existence d'un équilibre entre les complexes:

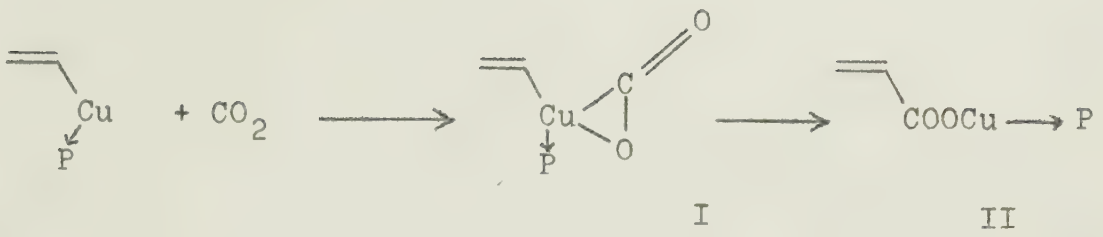


sans qu'il puisse exister de ligande libre dans le milieu tant que l'ensemble des molécules de vinyl-cuivres n'est pas coordiné par trois phosphites.

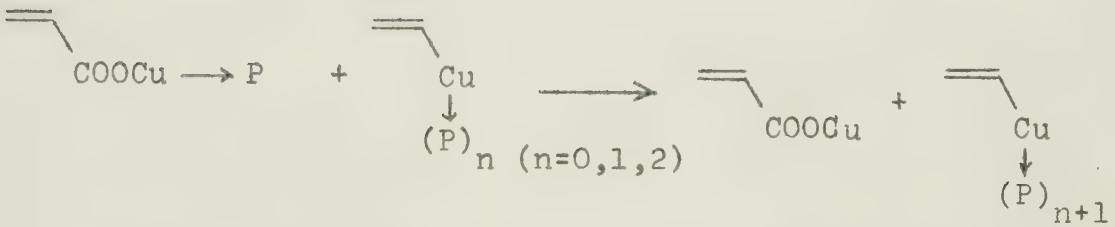
D'autre part, le gaz carbonique nécessitant deux sites de ligandage, le seul des trois complexes ci-dessus permettant sa coordination est le vinyl-cuivre mono phosphite d'éthyle*.

Le rôle du phosphite, ligande de type π accepteur, serait de rendre le cuivre vinylique plus accepteur, ce qui favoriserait la coordination ultérieure du gaz carbonique de type σ donneur. On aboutirait ainsi au complexe I (vinyl-cuivre, phosphite, gaz carbonique) qui évoluerait rapidement par insertion, en conduisant au carboxylate cuivreux II coordiné par un phosphite. Ce dernier cèderait ensuite son ligande phosphoré à un vinyl-cuivre. La réaction évoluant, on enrichit ainsi progressivement le milieu en phosphite d'éthyle par rapport au vinyl-cuivre restant, pour aboutir finalement au seul complexe comportant trois phosphites et ne permettant plus la coordination du gaz carbonique. La réaction serait alors arrêtée.

*Rappelons que le nombre de coordinence usuel du cuivre (I) est de quatre.



I II

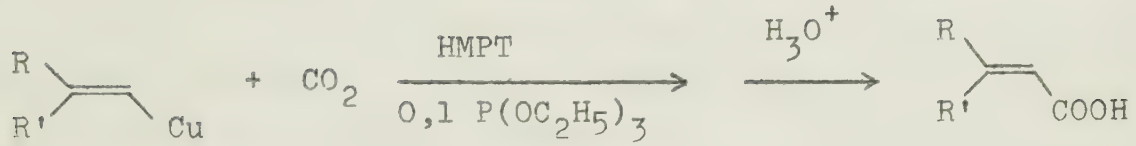


On remarque que d'après cette hypothèse la quantité de vinyl-cuivre "bloquée" sous forme du complexe portant trois phosphites est proportionnelle à la quantité de ligande présent au début de la réaction. Ce mécanisme paraît donc cohérent avec les résultats expérimentaux (essais 152 à 156).

C) Préparation d'acides et d'amides αβ - éthyléniques mono ou bisubstitués stéréospécifiquement.

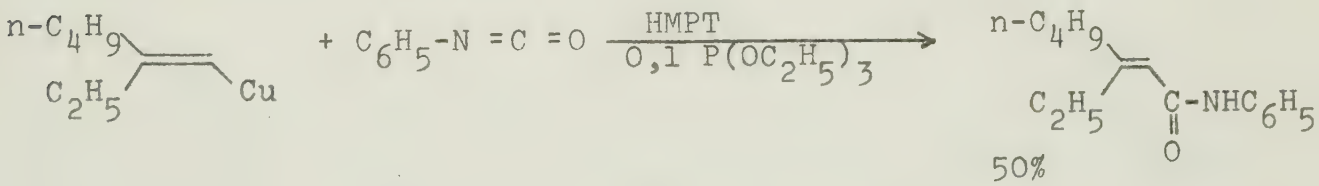
En opérant selon les conditions décrites ci-dessus nous avons pu préparer les acides suivants:

TABLEAU XX



R	R'	Rendement % en acide	Essai N°
H	C_2H_5	62	161
CH_3	"	96	162
"	$n\text{-}C_3H_7$	95	163
$n\text{-}C_4H_9$	$n\text{-}C_4H_9$	94	164
"	C_2H_5	96	165
"	$CH_2=CH\text{-}(CH_2)_2$	75	166
$(CH_3)_2C=C(CH_2)_2$	C_2H_5	85	167

Nous avons pu dans les mêmes conditions préparer une amide par action de l'isocyanate de phényle selon:

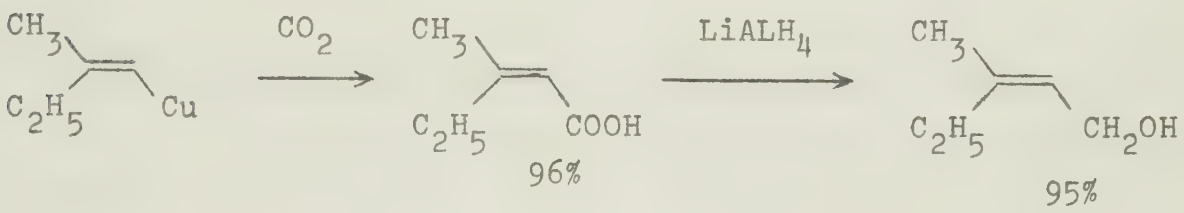


D) Application de la carbonatation des vinyl-cuivres à la préparation de divers dérivés fonctionnels

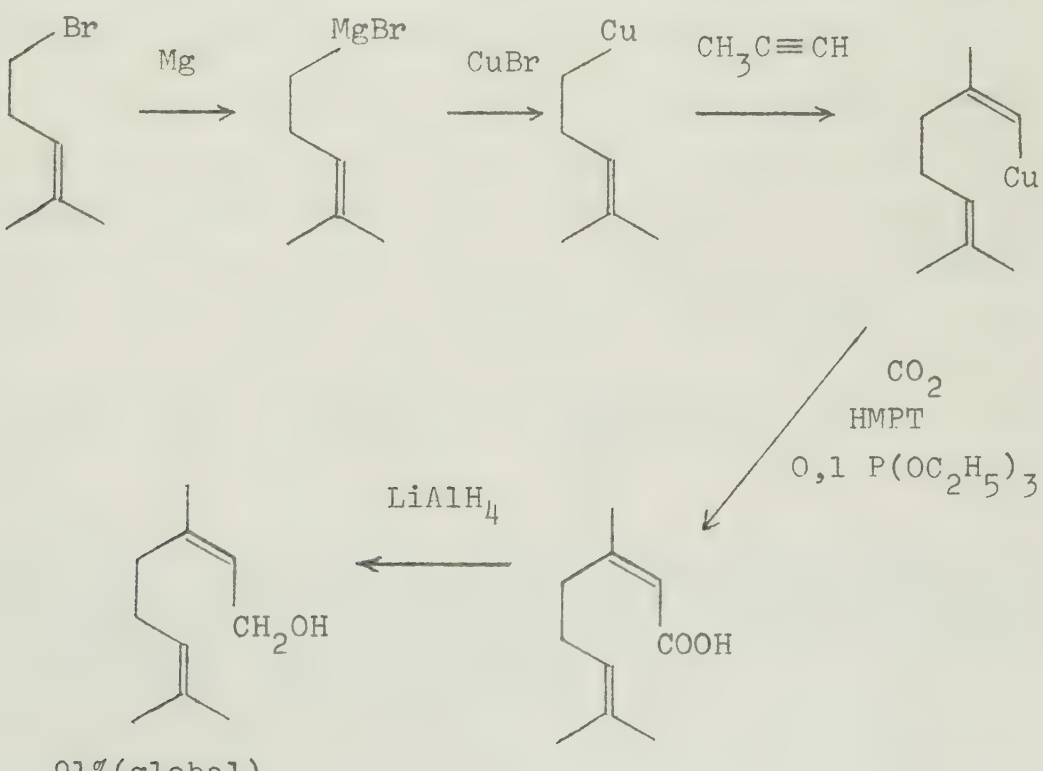
Les excellents rendements en acide αβ-éthyléniques nous ont permis de préparer divers dérivés.

-alcools allyliques primaires

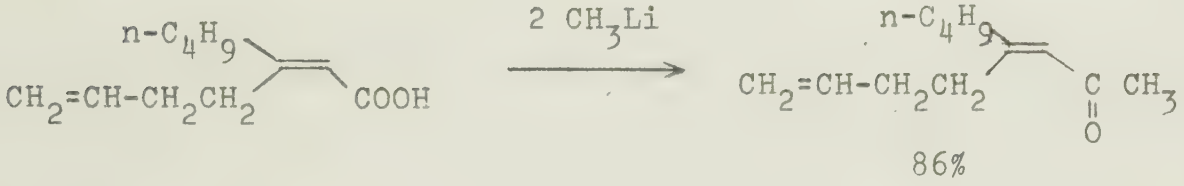
Nous les avons préparés par réduction des acides correspondantsà l'aide de l'hydrure de lithium et d'aluminium. Les rendements obtenus ainsi sont supérieurs à la méthode décrite précédemment (voir alcoylation). Cette dernière garde cependant son intérêt pour la synthèse d'alcools allyliques secondaires.



Cette réaction a été appliquée à la synthèse du nérol selon:

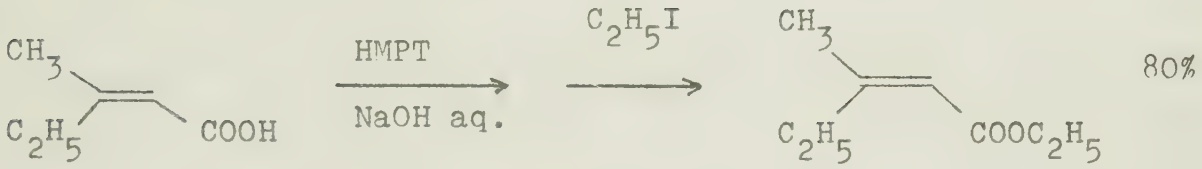


Nous avons également préparé: une cétone* selon:



86%

un ester d'après (40):

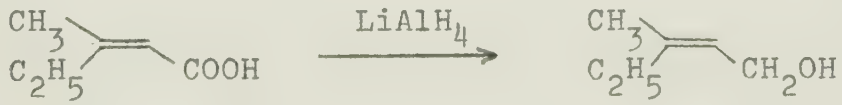


80%

E) Détermination de structure; stéréospécificité

La structure des acides est déterminée facilement dans le cas suivant:

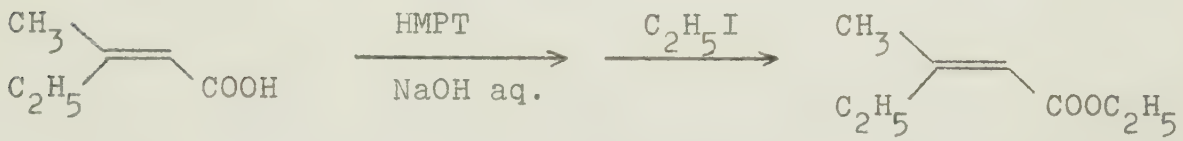
en RMN, le méthylène de groupe éthyle est déplacé (par rapport à l'hydrocarbure ou COOH=R) à champ faible (δ CH_2=2,62 ppm) alors que le méthyle n'est pas affecté (δ CH_3=1,90ppm) ce qui est conforme avec la structure Z. De plus, le spectre RMN de l'acide pentène-2-oique (Z) est conforme avec les données de la littérature (36). La stéréospécificité a été prouvée en comparant en CPV l'alcool allylique provenant de la réaction:



*Signalons que ces dernières sont peu accessibles puisqu'un chlorure d'acide ne se condense pas sur un vinyl-cuivre et que l'addition d'un alkyl-cuivre sur une cétone α β-acétylénique n'est pas régiospécifique.

avec celui préparé par alcoylation et dont la structure a déjà été prouvée. De plus, le nérol provenant de la réduction de l'acide nérique est en tous points comparable à un échantillon authentique.

L'ester préparé selon (40):



peut être comparé avec le mélange (Z + E) préparé ci-dessus (voir alcoylation). Il correspond à la structure Z (RMN), sa pureté est évaluée en CPV à plus de 99,5%.

La carbonatation et la carbamoylation de vinyl-cuivres permet donc d'accéder aux acides et amides αβ - éthyléniques mono- ou bisubstitués stéréospécifiquement qui étaient peu accessibles jusqu'à présent. Les excellents rendements permettent de plus la préparation d'un grand nombre de dérivés fonctionnels éthyléniques substitués stéréospécifiquement.

CONCLUSION

Les organo-cuivreux vinyliques étudiés dans le premier chapitre présentent une réactivité appliquable à de nombreuses synthèses à condition de respecter des conditions très strictes; dans le choix des températures, des solvants et des coordinats éventuels. Le rôle de ces derniers est fondamental pour plusieurs des réactions que nous avons décrites: alkylation, hydroxyalcoylation, thioalcoylation, carbonatation.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons montré que les organocuivreux vinyliques peuvent être préparés par addition régio et stéréospécifique d'un alkyl-cuivre (issu d'un organomagnésien) sur un alcyne vrai. Le squelette carboné de chacun des deux réactifs a une influence très nette sur le rendement de l'addition; une ramification proche du centre réactionnel est défavorable. La faible stabilité thermique de ces dérivés peut être améliorée par l'emploi de divers coordinats; les phosphites d'alkyles semblent les plus efficaces.

La réactivité de ces composés a été mise en évidence, elle est schématisée sur la page suivante. Nous avons décrit:

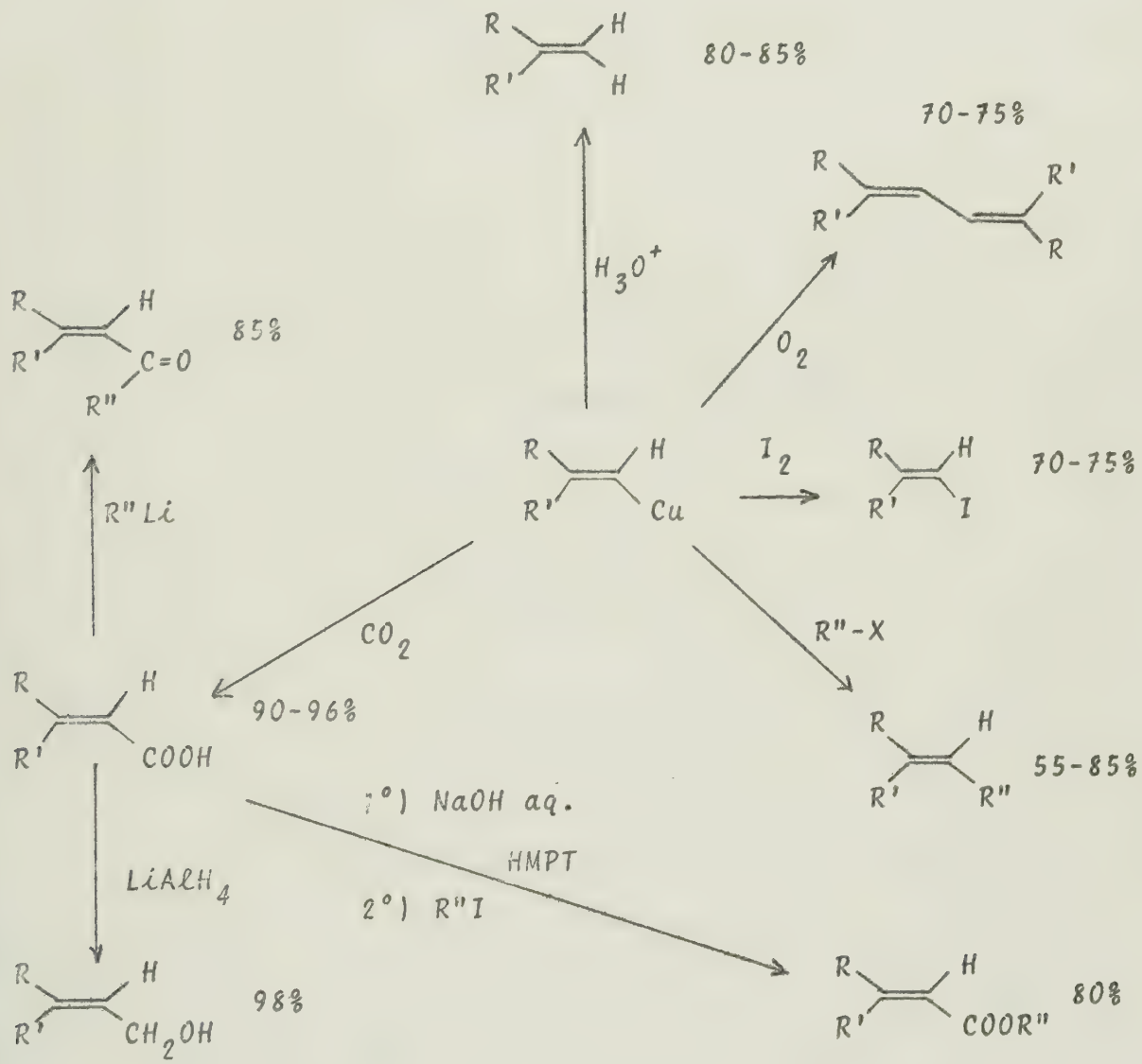
- l'iodolyse
- l'oxydation en diène
- l'alkylation par des halogénures d'alkyles ou fonctionnels
- l'hydroxyalkylation (alcools allyliques)
- la carbonatation en acides permettant un accès aisé aux cétones, esters et alcools allyliques
- la carbamoylation en amide αβ - éthylénique

Nous montrons que les dérivés éthyléniques obtenus présentent tous une configuration Z ou E unique résultant d'une rétention de configuration au niveau de la liaison C-Cu.

Ces différentes synthèses mènent à des produits purs, généralement en une seule étape où les trois substituants de la double liaison sont assemblés sans isolement d'intermédiaire.

De plus, elles sont réellement préparatives puisque certaines ont été effectuées à l'échelle de deux à quatre moles.

Cette nouvelle voie de synthèse doit permettre d'accéder à divers squelettes terpéniques dont nous avons par ailleurs commencé la synthèse.



PARTIE EXPERIMENTALE

Toutes les réactions ont été effectuées dans un tétracol muni d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, d'une ampoule isobare et d'un réfrigèrant (ou d'un réfrigèrant à carboglace pour la préparation de vinylcuivres dérivés du propyne). L'appareillage est sous atmosphère d'azote ou d'argon.

L'hexaméthylphosphotriamide est purifié et séché par distillation. L'éther éthylique est séché puis distillé sur sodium. Le tétrahydrofuranne est distillé sur naphtalène-sodium après passage sur potasse. Le phosphite d'éthyle est traité par le sodium (pour éliminer les traces de phosphonate) puis distillé.

Les chromatographies en phase gazeuse sont effectuées sur colonne SE 30 10% de 3 mètres (hormis les cas mentionnés).

Les spectres infra-rouge ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer 457.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur JEOL MH 100 (ou sur Perkin Elmer R 12 pour les cas indiqués:60 MHz), solvant CCl_4, référence TMS sauf indication contraire.

Les organomagnésiens ou lithiens sont dosés selon la méthode de Watson (47).

Les filtrations de sels cuivreux ou de cuivre sont effectuées à l'aide d'un lit filtrant d'hyflo-sel sur verre fritté n°3.

1°) Préparation des vinyl-cuivres

A une suspension de 0,055 mole de bromure cuivreux dans 50cm^3 d'éther, on ajoute à -35°C 0,05 mole de RMgBr. Le cuivreux apparaît instantanément sous forme d'un précipité jaune ou brun. Après 30 minutes à -35°C, on additionne 0,05 mole d'acétylénique* puis on laisse la température s'élever à -15°C. En 1h 1/2, on obtient une solution verte foncée de vinyl-cuivre.

*Pour l'acétylène et le phénylacétylène, on ajoute 50cm^3 de pentane avant l'addition d'acétylénique

2°) Préparation d'alcènes-1

a) Hydrolyse

On ajoute à la solution de vinyl-cuivre une solution d'HCl 3N. On filtre, décante, lave une fois la phase organique avec 50cm^3 d'HCl 3N puis 3 fois avec 50cm^3 d'eau. On sèche ($MgSO_4$) puis évapore les solvants. Le produit est isolé par distillation.

Butyl-2 hexène-1

Rendement:82%

Eb_{30}=69-70°C — litt (41) Eb=163,6-163,7°C

n_D^{26}=1,4238 — n_D^{25}=1,4255

analyse: $C_{10}H_{20}$ calc.% : C:85,71 H:14,29
tr.% : C:85,65 14,25

IR : $CH=CH_2$: 1660-895cm^{-1}

RMN : $C=CH_2$: δ =4,62 ppm;s,2H

$=-CH_2$: δ =1,98ppm;t,4H

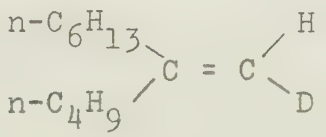
CH_3-$\underline{CH_2}$-$\underline{CH_2}$: δ =1,35 ppm;m,8H

CH_3 : δ =0,92 ppm; t, 6H

b) Deutérolyse

On opère de même que pour l'hydrolyse en utilisant une solution de DCl et de CH_3COOD dans l'eau lourde (obtenue par addition de 0,1M de chlorure d'acétyle à 50cm^3 d'eau lourde).

Butyl-2-octène-1-, 1D (E)



Rendement: 68%

Eb_{15}=84-86°C $n_D^{19,5}$=1,4340

IR : C=C : 1650cm^{-1}

RMN : =-H : δ =4,60 ppm; s, 1,02

$=CH_2$-: δ =1,98ppm; t,4H

CH_2 non allyliques: δ =1,35 ppm;m,12H

CH_3 : δ =0,92ppm; t,6H

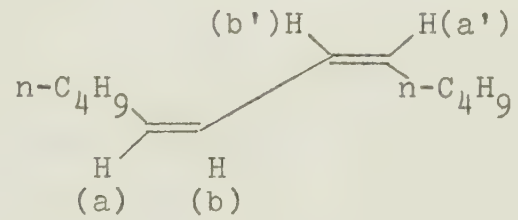
soit 98% d'incorporation en deutérium* (précision de la mesure ± 3%).

*vérifié en spectrographie de masse sur un autre exemple

3°) Préparation de diènes conjugués

Un courant d'oxygène est passé dans la solution de vinyl-cuivre à -15, -10°C. Le milieu se décolore en 1/2h environ et l'on obtient un précipité de cuivre métallique. Après hydrolyse, on filtre le cuivre, décante, lave et sèche la phase organique ($MgSO_4$). Le produit est isolé par distillation.

Dodécadiène-5-7 (Z-Z)



rendement: 69%

Eb_{14}=101°C

litt(48)
Eb_4=80-81°C

n_D^{22}=1,4641

n_D^{23}=1,4650

analyse: $C_{12}H_{22}$ calc.% : C:84,50 H:15,50
tr. % : 84,28 15,72

IR : $H\diagdown C = C\diagup H$: 1650-710cm^{-1}

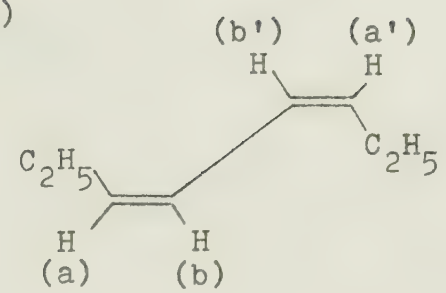
RMN: H(a) : δ =5,35 ppm; d de t, 2H

H(b) : δ =6,20 ppm; d de d,2H

J(ab) = 8 Hz

J(bb') =2,2 Hz

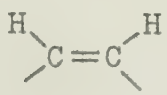
Octadiène-3-5 (Z-Z)



rdt:66%

Eb_{15}:38-40°C n_D^{22}=1,4626

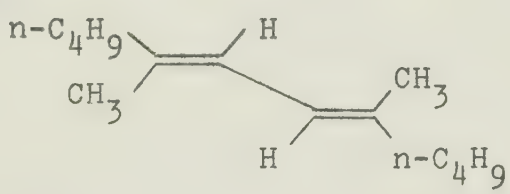
analyse : calc.% : C:87,20 H:12,80
C_8H_{14} tr. : 87,10 12,90

IR :  : 1596-720cm^{-1}

RMN : H(a) : δ =5,35ppm; d de t ,2H
H(b) : δ =6,15ppm; d de d,2H

J(ab)=7,9 Hz J(bb')=2,5 Hz

Diméthyl-5-8 dodécadiène 5-7 (E-E)



rdt:74%

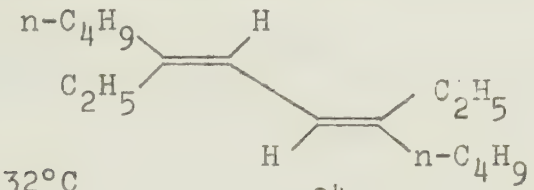
Eb_{14}:122-123°C $n_D^{24,5}$=1,4800

analyse : calc.% : C :85,71 H:14,29
$C_{14}H_{28}$ tr. % : 85,62 14,38

IR : C=C :1610-855cm^{-1}

RMN : =-H : δ =5,85ppm; s,2H

Diéthyl-5-8 dodécadiène 5-7 (E-E)*



rendement: 75%

Eb_{15}=131-132°C

n^{24}_D =1,4780

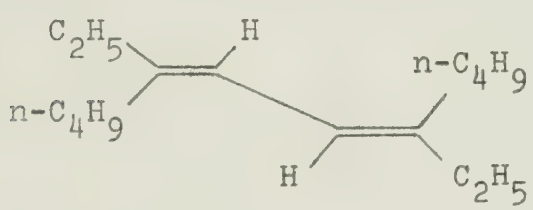
analyse: calc.% : C:86,48 H:13,51
$C_{16}H_{30}$ tr.% : 86,61 13,39

IR : C=C :1610-857cm^{-1}

RMN : =-H : δ =5,90 ppm;s,2H

Masse: $\frac{m}{e}$= 222

Diéthyl-5-8 dodécadiène 5-7 (Z-Z)*



rendement:71%

Eb_2=102°C

n^{24}_D=1,4778

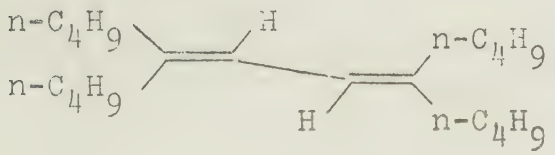
analyse: calc.% : C:86,48 H:13,51
$C_{16}H_{30}$ tr.% : 86,59 13,41

IR : C=C :1607-866cm^{-1}

RMN : =-H : δ =5,92ppm;s,2H

*Ces deux diènes isomères sont séparés en CPV sur colonne SE 30 de 3m.

Dibutyl 5-8 dodécadiène 5-7



rendement:78%

Eb_7=168-170°C litt (42) Eb_{29}=187°C

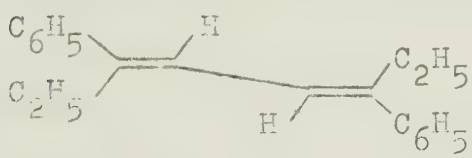
$n^{19,5}_D$=1,4680 n^{20}_D=1,4615

analyse	: calc.%	: C:86,33	H:13,67
$C_{20}H_{38}$	tr. %	: 86,21	13,79

IR: C=C :1610-860cm^{-1}

RMN: =-H : δ =5,95ppm;s,2H

Diphényl- 3-6 octadiène 3-5 (E-E)



rendement:60%

Eb_{13}=210°C F=78°C (éthanol)

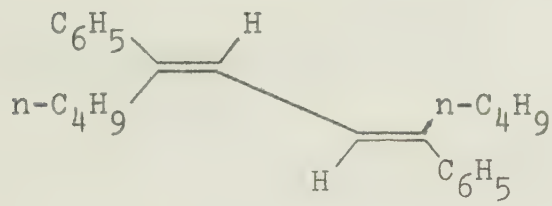
analyse	calc.%	: C:91,60	H:8,40
$C_{20}H_{22}$	tr.%	: 91,12	8,88

RMN : C=C-H : δ =5,96ppm;s,2H

C_6H_5 : δ =6,60ppm;m,10H

=C-CH_2 : δ =2,28ppm;q,4H

Diphényl 5-8 dodécadiène 5-7 (E-E)



rendement:57%

F=65°C (éthanol)

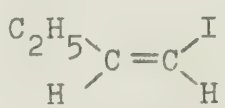
analyse : calc.% : C:90,51 H:9,49
$C_{24}H_{30}$ tr.% : 90,30 9,70

RMN : =-H : δ =5,95ppm;s,2H
C_6H_5 : δ =6,60 ppm;m,10H

4°) Préparation d'iodo-1-alcènes-1

La solution de vinyl-cuivre est additionnée à -50°C de 0,05m d'iode broyé. Le milieu est réchauffé à -30°C et l'on maintient à cette température jusqu'à décoloration. On ajoute ensuite du phosphite d'éthyle (environ 0,03m) pour supprimer l'iode en excès. Après hydrolyse à -30°C,(HCl 3N) on filtre l'iodure cuivreux, décante, lave à HCl 3N (2 fois) puis à l'eau (3 fois) et sèche la phase organique ($MgSO_4$). Le produit est obtenu par distillation (sans trace d'iode).

Iodo-1 butène-1 (Z)



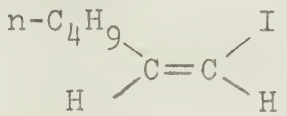
rendement:65%

Eb_{30}=40°C $n_D^{19,5}$ =1,5028

IR : C=C :1608-685cm^{-1}
RMN : C=C-H : δ =6,13ppm;m,2H

Masse: $\frac{m}{e}$=182 C_2H_5-CH=CH$^+$ $\frac{m}{e}$=55

Iodo-1 hexène-1 (Z)



rendement:64%

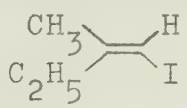
Eb_{17}=61°C $n^{20,5}_{D}$=1,5030

IR : C=C : 1607-685cm^{-1}

RMN : C=C-H : δ =6,16ppm;m,2H

Masse: $\frac{m}{e}$=210 et $C_4H_9-CH=CH^+$ $\frac{m}{e}$=83

Iodo-1 méthyl-2-butène-1 (Z)



rendement:76%

Eb_{50}:66-67°C n^{20}_{D} =1,5180

IR : C=C :1620cm^{-1}

RMN : C=C-H : δ =5,78ppm;q,1H

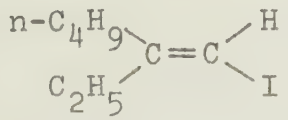
$=C-CH_3$: δ =1,88ppm;d,3H

$CH_3-\underline{CH}_2$: δ =2,20ppm;q,2H

$\underline{CH}_3-CH_2$: δ =1,00ppm;t,3H

$J(CH_3-CH_2)$= 8Hz $J(H-CH_3)$=1,1 Hz

Iodo-1-éthyl-2 hexène-1 (E)



rendement:75%

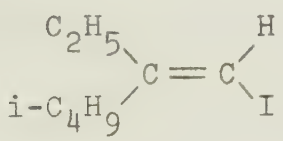
Eb_{14}=90-95°C n^{26}_{D} =1,5024

IR : C=C : 1608-758,738cm^{-1}

RMN : C=C-H: δ =5,75ppm;t,1H

Masse $\frac{m}{e}$=238 et M(-I) à $\frac{m}{e}$=111

Iodo-1-éthyl-2-méthyl-4-pentène-1- (Z)



rendement:73%

$Eb_{0,5}$=38-40°C n^{24}_{D}=1,5048

IR : C=C :1610cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =5,90ppm;s,1H

CH_3-$\underline{CH}_2$: δ =2,18ppm;q,2H

$\underline{CH_3}$-CH_2 : δ =1,03ppm;t,3H

CH-$\underline{CH}_2$: δ =2,12ppm;d,2H

$\underline{CH}$-CH_2: δ =1,90ppm;m,1H

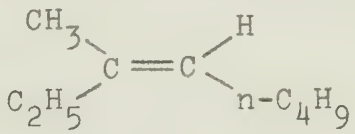
$CH(\underline{CH_3})_2$: δ =0,92ppm;d,6H

J(CH_3-CH_2)=8Hz J $\left[(CH_3)_2CH\right]$ = 6Hz J (CH-CH_2)=6Hz

5°) Alcoylation

La solution de vinyl-cuivre à -30°C est additionnée de 40cm^3 de HMPT et de 0,15 mole de phosphite d'éthyle. On ajoute ensuite à -10°C 0,05m de dérivé halogéné. Après agitation (1/2h) à cette température, on laisse revenir à température ambiante. La décoloration du milieu demande 1 à 4h, puis on hydrolyse à -40°C (avec 100cm^3 d'HCl 3N). On décante, lave 2 fois avec 50cm^3 d'HCl $\frac{5N}{}$ puis 3 fois avec 50cm^3 d'eau et sèche ($MgSO_4$) la couche organique. Les produits sont isolés par distillation.

Ethyl-2 butène-2 (Z) (à partir de n-C_4H_9I)



rendement:58%

Eb_{13} : 36-37°C n^{20}_D=1,4260

analyse:				
C_9H_{18}	calc.%	:	C:85,71	H:14,29
	tr.%		85,60	14,40

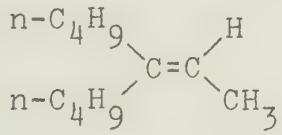
IR : C=C :1665-835cm^{-1} (faible)

RMN : =C-H : δ =5,03 ppm;t,1H

CH_3-C= : δ =1,65ppm,s,3H

CH_2-C= : δ =1,98ppm;m,4H

Butyl-3 heptène-2 (à partir de CH_3I)



rendement: 63%

Eb_{15}=65°C $n_D^{19,5}$=1,4425

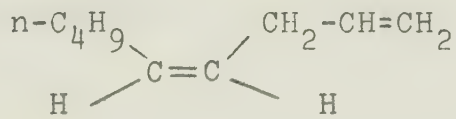
analyse : calc.% C:85,71 H:14,29
$C_{11}H_{22}$ tr.% 85,65 14,35

IR : C=C :1665cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =5,15ppm;q,1H
CH_3-C= : δ =1,55ppm;d,3H
CH_2-C= : δ =2,00ppm;t,4H

J(CH_3-H)=6Hz

Nonadiène-1-4 (Z) (à partir de CH_2=CH-CH_2Br et sans phosphite d'éthyle)



rendement:50%

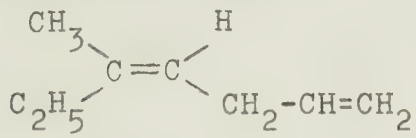
Eb_{14}:39-40°C n_D^{22}=1,4319

analyse calc.% : C:87,00 H:13,00
C_9H_{16} tr.% : 87,05 12,95

IR : C=C :1650-720 et 990-910cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =4,70-6ppm;m,5H
=C-CH_2-C=: δ =2,74ppm;m,2H
=C-CH_2 : δ =2,00ppm;m,2H

Méthyl-5 heptadiène 1-4 (Z) (à partir de $CH_2=CH-CH_2I$)



rendement:73%

Eb=111-112°C n_D^{28} =1,4305

analyse: calc.% C:87,19 H:12,81
C_8H_{14} tr.% 87,03 12,97

IR : C=C : 1640-980-910cm^{-1}

RMN : C=C-H : δ =4,70 à 6,10ppm;m,4H

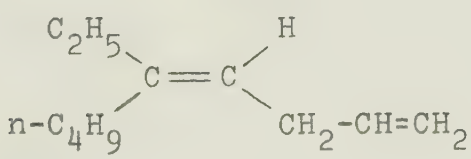
$=C-CH_2-C=$: δ =2,70ppm;t,2H

$CH_2-C=$: δ =2,02ppm;q,2H

$CH_3-C=$: δ =1,70ppm;d,3H

$\underline{CH_3}-CH_2$: δ =0,96ppm;t,3H

Ethyl-5 nonadiène 1-4 (Z) (à partir de $CH_2=CH-CH_2Br$)



rendement:44%

Eb_{15} =66-67°C n_D^{28}=1,4417

analyse : calc.% C:86,76 H:13,24
$C_{11}H_{20}$ tr.% 86,70 13,30

IR : C=C :1640-980-910-850cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =4,70à 6,10ppm;m,4H

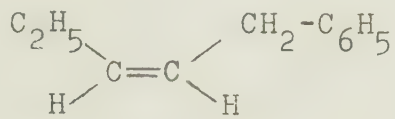
$=-CH_2-=$: δ =2,70ppm;t,2H

$=C-CH_2$: δ =1,80à 2,30ppm;m,4H

Ethyl-5 nonadiène 1-4 (E) (Rendement 55%)

Les caractéristiques sont les mêmes que pour l'isomère Z. Ils sont séparables en CPV sur colonne capillaire SE 30 de 50m.

Phényl-1 pentène-2 (Z) (à partir de $C_6H_5CH_2Br$)



rendement:45%

Eb_{12}=82°C n^{23}_D=1,5090

analyse : calc.% : C:90,40 H:9,60
$C_{11}H_{14}$ tr. % : 90,28 9,72

IR : C=C :1645cm^{-1}

C_6H_5 :1600-1490cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =5,43ppm;t,2H

C_6H_5-$\underline{CH}_2$: δ =3,28ppm;d,2H

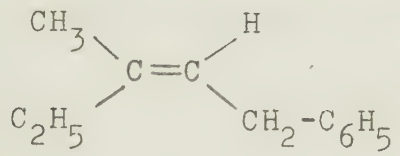
$CH_3\underline{CH}_2$: δ =2,11ppm;d de q,2H

$\underline{CH}_3CH_2$: δ =0,97ppm;t,3H

C_6H_5 : δ =7,07ppm;m,5H

$J(CH_3-CH_2)$ =6,8 Hz $J(H;\underline{CH}_2-C_6H_5)$=5,5 Hz $J(H;\underline{CH}_2CH_3$=5,5 Hz)

Phényl-1 méthyl-3 pentène-2 (Z) (à partir de $C_6H_5-CH_2Br$)



rendement:85%

Eb_{13}=96-97°C n^{20}_D=1,5110

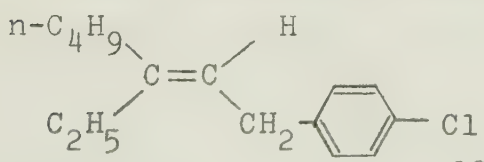
analyse : calc.% : C:90,00 H:10,00
$C_{12}H_{16}$ tr. % : 89,95 10,05

IR : C=C :1660-850cm^{-1}
C_6H_5 :1600-1490cm^{-1}

RMN: =C-H : δ =5,26 ppm;t,1H
$C_6H_5-\underline{CH}_2$: δ =3,28 ppm;d,2H
C_6H_5 : δ =7,15 ppm;m,5H
$=C-CH_3$: δ =1,71 ppm;s,3H
$CH_3-\underline{CH}_2$: δ =2,1 ppm;q,2H
$\underline{CH}_3-CH_2$: δ =1 ppm;t,3H

$J(CH_3-CH_2)$=7,9 Hz $J(C_6H_5-\underline{CH}_2; H)$=8 Hz

p-chloro-phényl-1 éthyl-3 heptène-2 (E)
(à partir de $p-Cl-C_6H_4-CH_2Cl$)



rendement 61%

$Eb_{0,5}$=116-118°C n^{20}_D=1,5212

analyse: calc.% : C:76,10 H:8,87
$C_{15}H_{21}Cl$ tr. % : 75,98 8,93

IR : C=C :1660cm^{-1}

C_6H_5 : 1890-1780,1490,1100-1040cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =5,21 ppm;t,1H

C_6H_4-$\underline{CH_2}$: δ =3,27 ppm;d,2H

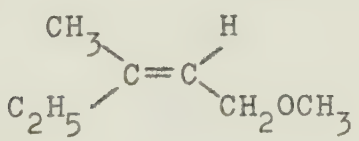
C_6H_4 : δ =7,14 ppm;m,4H

=C-CH_2 : δ =2,05 ppm;m,4H

J(H,$\underline{CH_2}$-C_6H_4)= 8Hz

Méthyl-3 pentenyl-2, méthyl éther (Z)

(à partir de CH_3OCH_2Cl)



rendement:70%

Eb=124°C n_D^{23} =1,4265

analyse: calc.% : C:73,68 H:12,28
$C_7H_{14}O$ tr.% : 73,65 12,40

IR : C=C : 1670cm^{-1}
C-O-C : 1100cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =5,21ppm;t,1H

=-CH_3: δ =1,68ppm;s,3H

=C-CH_2-O : δ =3,84ppm;d,2H

CH_3-$\underline{CH_2}$: δ =2,04ppm;q,2H

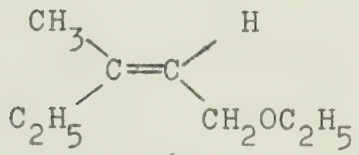
$\underline{CH_3}$-CH_2 : δ =0,96ppm;t,3H

CH_3-O : δ =3,22ppm;s,3H

J(H,CH_2-O)=6Hz J(CH_3-CH_2)=6,8 Hz

Méthyl-3 penténynl-2,éthyl éther (Z)

(à partir de $BrCH_2OC_2H_5$)



rendement: 83%

Eb= 132-134°C $n_D^{24,5}$=1,4250

analyse: $C_8H_{16}O$ calc.% : C:75,00 H:12,50
tr.% : 75,15 12,78

IR : C=C :1670-825cm^{-1}
C-O-C : 1100cm^{-1}

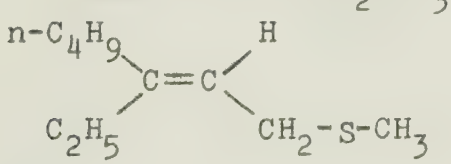
RMN :(60MHz) =C-H : δ =5,20ppm;t de q,1H
=C-CH_3 : δ =1,67ppm;d,2H
$CH_3\underline{CH_2}$-C= : δ =2,03ppm;q,2H
$\underline{CH_3}CH_2$-C= : δ =0,95ppm;t,3H
$CH_3\underline{CH_2}$-O : δ =3,34ppm;q,2H
$\underline{CH_3}CH_2$-O : δ =1,12ppm;t,3H
O-CH_2-C= : δ =3,83ppm;d,2H

J(H,CH_2-O)=6Hz J(CH_3CH_2-O)=6,8Hz

J(CH_3CH_2-C=)=6,8 Hz J(CH_3,H)=1,1 Hz

Ethyl-3 heptényl-2 méthyl thioéther (E)

(à partir de $ClCH_2SCH_3$)



rendement: 65%

Eb_{15}:105°C n_D^{20}=1,4768

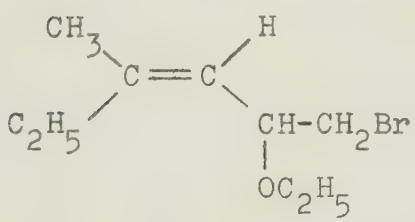
analyse: calc.% : C:69,76 H:11,62
$C_{10}H_{20}S$ tr.% : 69,73 11,74

IR : C=C :1670-850cm^{-1}

RMN (60MHz) =C-H : δ =5,10ppm;t,1H
=C-CH_2-S : δ =3,02ppm;d,2H
=C-CH_2 : δ =2,00ppm;q,4H
CH_2 non allyliques : δ =1,34ppm;m;4H
$\underline{CH_3}$-CH_2 : δ =0,97ppm;t,6H
CH_3-S : δ =1,94ppm;s,3H

J(CH_3CH_2)=6,8 Hz J(S-CH_2,H)=8Hz

Bromo-1 éthoxy-2 méthyl-4 hexène-3 (Z)
(à partir de C_2H_5-O-CHBr-CH_2Br)



rendement:38%

Eb_{40}=109°C n^{20}_D=1,4675

analyse: calc.% : C:48,86 H:7,69
$C_9H_{17}BrO$ tr. % : 49,08 7,92

IR : C=C :1670-840cm^{-1}
C-O-C : 1115cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =4,96ppm;d,1H

$=C-CH_3$: δ =1,75ppm;s,3H

$=C-CH_2$: δ =2,11ppm;q,2H

=C-CH- : δ =4,13ppm;d de t, 1H

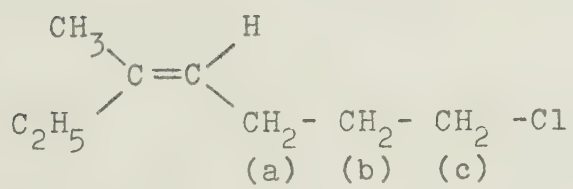
$O-CH_2$: δ =3,00ppm;q,2H

$Br-CH_2$: δ =3,60ppm;d,2H

$J(CH_3CH_2-O)$=8Hz J(H,CH-O)=9Hz $J(CH-O,CH_2Br)$=7Hz

Chloro-1 méthyl-5 heptène-4 (Z)

(à partir de $I(CH_2)_3Cl$)



rendement: 48%

Eb_{40}=83°C n_D^{20} =1,4558

analyse : $C_8H_{15}Cl$ calc.% C:65,52 H:10,24

tr.% 65,57 10,28

IR : C=C :1665-840cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =4,98ppm;t,1H

$=C-CH_3$: δ =1,68ppm;s,3H

$CH_3\underline{CH_2}$: δ =2,03ppm;q,2H

$\underline{CH_3}CH_2$: δ =0,98ppm;t,3H

CH_2 (a): δ =2,13ppm;m,2H

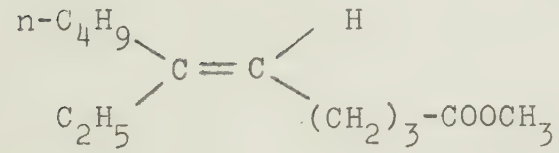
CH_2 (b): δ =1,84ppm;m,2H

CH_2 (c): δ =3,45ppm;t,2H

$J(H,CH_2-C=)$=8Hz $J\left[CH_2(b)-CH_2(c)\right]$ =7Hz $J(CH_3CH_2)$=8Hz

Ethyl-6 décène-5 oate de méthyle (E)

(à partir de $I-(CH_2)_3-COOCH_3$



rendement: 56%

Eb_{15}=124-125°C $n_D^{19,5}$=1,4470

analyse : calc.% : C:73,58 H:11,32

$C_{13}H_{24}O_2$ tr.% : 73,52 11,48

IR : C=C : 1665cm^{-1}

C=O : 1745cm^{-1}

$COOCH_3$: 1170cm^{-1}

RMN: =C-H : δ =5,25ppm;t,1H

$O-CH_3$: δ =3,55ppm;s,3H

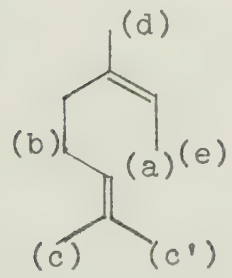
CH_3-C : δ =0,99ppm;m,6H

CH_2 : δ =2,30 à 1,15ppm;plusieurs massifs,14H

$J(H-CH_2)$ =8Hz

Dihydromyrcène

Le bromo-5 méthyl-2 pentène-2 est préparé selon JULIA (18), transformé en magnésien, puis en cuivreux et opposé au propyne puis à l'iodure de méthyle selon le mode opératoire général.



Rendement: 68%

litt.(43)

Eb=151°-153°C $n_D^{20,5}$=1,4480 n_D^{20}=1,4482

analyse : calc.% : C:86,95 H:13,04
$C_{10}H_{18}$ tr. % : 86,85 13,1

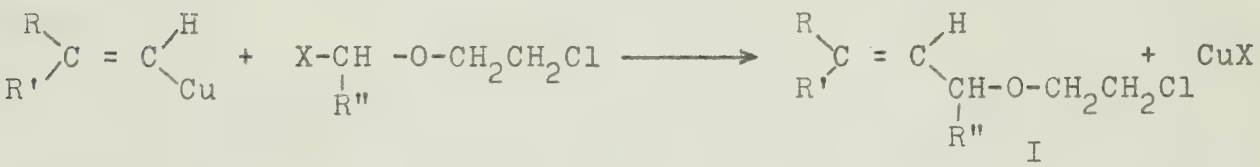
IR : C=C :1650-820cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =5,02ppm;m,2H
CH_2 : δ =1,95ppm;m,4H
CH_3(c) : δ =1,58ppm;s,3H
CH_3(c') : δ =1,62ppm;m
CH_3(d) : δ =1,62ppm;m } 9H
CH_3(e) : δ =1,62ppm;m

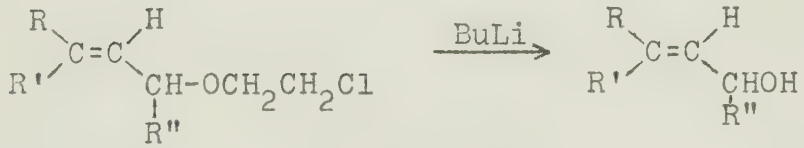
J(CH_2b Ha)=3Hz

6°) Application de l'alcoylation à la synthèse d'alcools allyliques

Cette préparation s'effectue en deux étapes:



puis

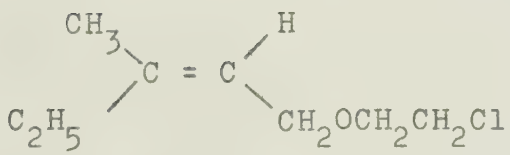


La première étape s'effectue selon le mode opératoire général de l'alcoylation.

Ensuite, 0,05m d'éther β-chloré I, dans 50cm^3 d'éther, est additionnée à +10°C de butyllithium dans l'éther. L'addition est poursuivie jusqu'à réaction positive au test de Gilman (≃ 0,1m de lithien). On hydrolyse ensuite avec une solution de NH_4Cl à saturation, décante, extrait au pentane, lave 2 fois avec 30cm^3 d'eau et sèche sur Na_2SO_4. Le produit est séparé par distillation.

Méthyl-3 pentène-2-ol (Z)

(à partir de $Br-CH_2OCH_2CH_2Cl$)



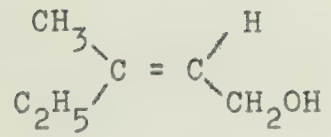
rendement:82%

Eb_{50}=110°C

IR : C=C : 1670cm^{-1}
C-O-C : 1100cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =5,18ppm;t,1H
=C-CH_3 : δ =1,70ppm;s,3H
=C-CH_2-O : δ =3,91ppm;d,2H
-O-$(CH_2)_2$-Cl : δ =3,50ppm;m,4H
CH_3-$\underline{CH_2}$: δ =2,03ppm;q,2H
$\underline{CH_3}$-CH_2 : δ =0,98ppm;t,3H

$J(CH_3CH_2)$=8Hz $J(H,CH_2)$=7Hz



issu du précédent par action du butyllithium

rendement global:70%

Eb=152°C litt(27) Eb_{26}=74-76°C $n^{21,5}_{D}$=1,4440

analyse: calc.% : C:72,00 H:12,00
$C_6H_{12}O$ tr.% : 71,91 12,20

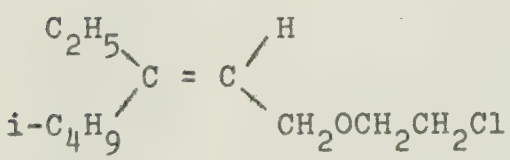
IR : C=C :1670-835cm^{-1}
OH : 3340cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =5,22ppm;t,1H
=C-CH_3 : δ =1,68ppm;s,3H
$CH_3\underline{CH_2}$: δ =2,00ppm;q,2H
$\underline{CH_3}CH_2$: δ =0,98ppm;t,3H
OH : δ =3,72ppm;s,1H
CH_2-O : δ =3,98ppm;d,2H

$J(H,CH_2)$= 7Hz $J(CH_3CH_2)$=8Hz

<u>Méthyl-5-éthyl-3-hexène-2-ol</u> (Z)

(à partir de Br-CH_2-O-CH_2CH_2Cl)

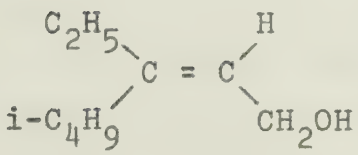


rendement:78%

Eb_{14}=114°C

IR : C=C : 1680cm^{-1}
C-O-C : 1110cm^{-1}

RMN : C=C-H : δ =5,27ppm;t,1H
=C-CH_2-O : δ =3,95ppm;d,2H
O-$(CH_2)_2$Cl : δ =3,51ppm;m,4H
$CH_3\underline{CH_2}$: δ =2,00ppm,q,2H
$\underline{CH_3}CH_2$: δ =1,01ppm;t,3H
CH-$\underline{CH_2}$: δ =1,94ppm;d,2H
$\underline{CH}$-CH_2 : δ =1,70ppm;m,1H
$(\underline{CH_3})_2$-CH : δ =0,86ppm;d,6H



issu du précédent,
rendement global: 66,5%

Eb_{50}=116°C n^{20}_D=1,4550

analyse: calc.% : C:76,05 H:12,67
$C_9H_{18}O$ tr. % : 75,65 13,23

IR : C=C :1665cm^{-1}
OH :3340cm^{-1}

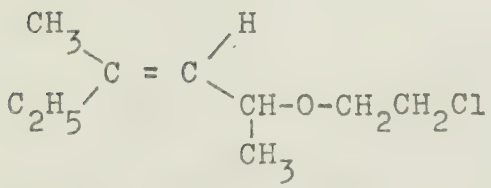
RMN : =C-H : δ =5,38ppm;t,1H
CH_2-O : δ =3,98ppm;d,2H
OH : δ =3,62ppm;s,1H
CH_3-$\underline{CH_2}$: δ =2,00ppm;q,2H
$\underline{CH_3}$-CH_2 : δ =1,02ppm;t,3H
CH-$\underline{CH_2}$: δ =1,94ppm;d,2H
$\underline{CH}$-CH_2 : δ =1,70ppm;m,1H
$(\underline{CH_3})_2$CH : δ =0,87ppm;d,6H

J(H,CH_2-O)= 7,5Hz J(CH_3CH_2)=8Hz

J($\rangle$CH-CH_2)=7Hz J $(CH_3)_2$CH)=6Hz

Diméthyl-1-3 pentène-2-ol (Z)

(à partir de Cl-CH(CH$_3$)—O-CH$_2$CH$_2$Cl)



rendement:51%

Eb_{50}:108°C

IR : C=C : 1675cm^{-1}

C-O-C : 1105cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =4,99ppm;d,1H

=C-CH$_3$: δ =1,69ppm;s,3H

CH$_3$CH$_2$: δ =2,04ppm;q,2H

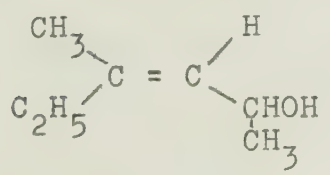
CH$_3$CH$_2$: δ =0,98ppm;t,3H

=C-CH : δ =4,15ppm;m,4H

=-CH-CH$_3$: δ =1,14ppm;d,3H

O-(CH$_2$)$_2$Cl : δ =3,49ppm;m,4H

J(CH$_3$CH$_2$)=8Hz J(H,CH)=9Hz J(CH$_3$-CH)=7Hz



issu du précédent

rendement global:41,5%

Eb_{35}=76-78°C n_D^{20}=1,4437

analyse:		C	H
$C_7H_{14}O$	calc.%	73,68	12,28
	tr.%	73,58	13,01

IR : C=C : 1667cm^{-1}

OH : 3333cm^{-1}

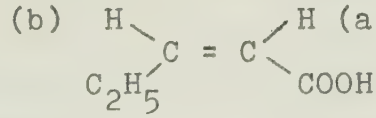
RMN : =C-H : δ =5,10ppm;d,1H
=C-CH_3 : δ =1,70ppm;s,3H
$CH_3\underline{CH_2}$: δ =2,00ppm;q,2H
$\underline{CH_3}CH_2$: δ =0,98ppm;t,3H
CH : δ =4,40ppm;d de t,1H
CH-$\underline{CH_3}$: δ =1,10ppm;d,3H
OH : δ =3,10ppm;s,1H

7°) Carbonatation des vinyl-cuivres

La solution de vinyl-cuivre est additionnée à -40°C de 40cm^3 de HMPT et 0,005m de phosphite d'éthyle. On fait ensuite barboter pendant 2h un courant de gaz carbonique en laissant le milieu se réchauffer jusqu'à température ambiante. L'hydrolyse s'effectue à -30°C avec HCl 3N; on décante, extrait au pentane (1 fois 50cm^3), lave à HCl (2 fois 30cm^3) puis à l'eau (1 fois 50cm^3), et sèche la phase organique ($MgSO_4$). Le produit est isolé par distillation. (Si des traces de diène risquent de gêner l'isolement, on extrait l'acide en phase aqueuse basique au préalable puis réacidifie et extrait au pentane).

Nota: On opère de même avec les isocyanates pour la carbamoylation.

Acide pentène-2-oïque (Z)



rendement: 62%

Eb_{13}=87°C Eb_{15}=88°C (litt.(44))

n^{20}_D=1,4490 n^{21}_D =1,4480

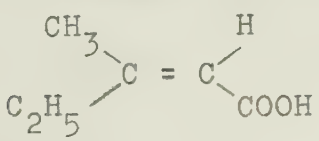
analyse : calc.% : C:60,00 H:8,00
$C_5H_8O_2$ tr.% : 59,90 8,15

IR : C=C : 1645-1440-720cm^{-1}
C=O : 1700cm^{-1}

RMN (60MHz) : H(a) : δ =6,31ppm;d de t, 1H
H(b) : δ =5,70ppm;d de t, 1H
$CH_3\underline{CH_2}$: δ =2,62ppm;q,2H
$\underline{CH_3}CH_2$: δ =1,06ppm;t,3H
COOH : δ =13,00ppm;s,1H

J (HaHb)=12Hz J(CH_2,Hb)=7,5 Hz J(CH_2,Ha)=1,1Hz

Acide méthyl-3-pentène-2-oïque (Z)



rendement:96%

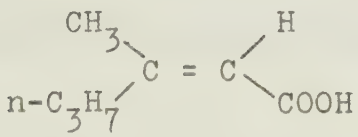
Eb_{16}=106-109°C F=25°C (pentane)

analyse: calc.% : C:63,15 H:8,77
$C_6H_{10}O_2$ tr.% : 63,05 8,9

IR : C=C :1645-815cm^{-1}
C=O :1680cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =5,60ppm;s,1H
=C-CH_3 : δ =1,90ppm;s,1H
$CH_3\underline{CH_2}$: δ =2,62ppm;q,2H
$\underline{CH_3}CH_2$: δ =1,08ppm;t,3H
COOH : δ =12,38ppm;s,1H

Acide méthyl-3-hexène-2-oïque (Z)



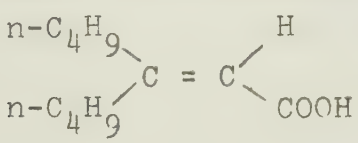
rendement:95%

F:54°C (éther de pétrole)

analyse: calc.% : C:65,62 H:9,37
$C_7H_{12}O_2$ tr.%: 65,60 9,49

RMN : =C-H : δ =5,68ppm;s,1H
=C-CH_3 : δ =1,91ppm;s,3H
=C-CH_2 : δ =2,64ppm;t,2H

Acide butyl-3-heptène-2-oïque



rendement:94%

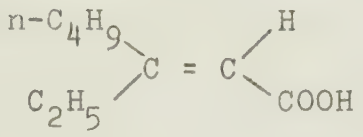
Eb_4:139-140°C n_D^{20}=1,4670

analyse : calc.% : C:71,73 H:10,86
$C_{11}H_{20}O_2$ tr.% : 71,65 10,97

IR : C=C : 1635cm^{-1}
C=O : 1691cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =5,56ppm;s,1H
=C-CH_2(cis) : δ =2,60ppm;t,2H
=C-CH_2(trans) : δ =2,14ppm;t,2H

Acide éthyl-3 heptène-2-oïque (E)



rendement : 95%

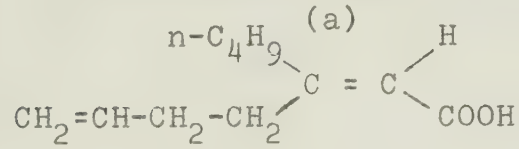
Eb_{11}=134°C n^{23}_D=1,4675

analyse: calc.% : C:69,23 H:10,25
$C_9H_{16}O_2$ tr.% : 69,00 10,30

IR : C=C : 1640cm^{-1}
C=O : 1690cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =5,57ppm;s,1H
$CH_3\underline{CH_2}$: δ =2,62ppm;q,2H
$=C-\underline{CH_2}-CH_2$: δ =2,18ppm;t,2H
CH_2 : δ =1,40ppm;m,4H
CH_3 : δ =1,05ppm;m,6H

Acide butyl-3 heptadiène-2,6-oïque (Z)



rendement:85%

Eb_{18}=159-160°C n^{20}_D=1,4750

analyse: calc.% : C:75,52 H:9,89
$C_{11}H_{18}O_2$ tr.% : 75,33 10,03

IR: C=C : 1640cm^{-1}
C=O : 1690cm^{-1}

RMN : =C-H : δ =5,56ppm;s,1H

CH_2(a) : δ =2,13ppm;m } 4H
CH_2(b) : δ =2,13ppm,m }

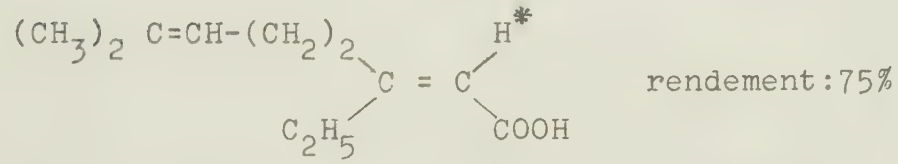
CH_2(c) : δ =2,66ppm;t,2H

CH_2=CH : δ =4,90ppm et 5,80ppm;2m,3H

J(CH_2b-CH_2c) = 8Hz

Acide méthyl-7-éthyl-3-octadiène-2,6-oïque (E)

(homologue éthylé de l'acide géranique)

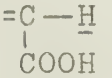


rendement:75%

$Eb_{1,5}$=120-123°C F:30°C (pentane)

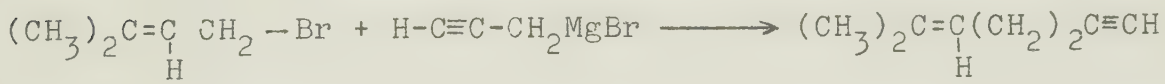
analyse: calc.% : C:72,52 H:9,89
$C_{11}H_{18}O_2$ tr.% : 72,49 9,98

IR : C=C :1645cm^{-1}
C=O :1690cm^{-1}

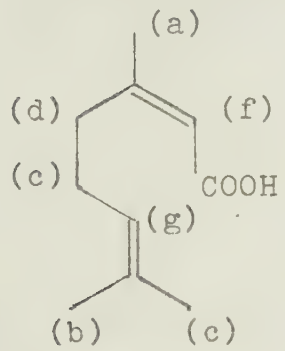
RMN :  : δ =5,57ppm;s,1H

COOH : δ =13,20ppm;s,1H

*L'ényne 1-5 de départ est obtenu en condensant le chlorure allylique correspondant avec le bromure de propargyl-magnesium:



Acide nérique



rendement:93%

$Eb_{0,01}$:87-88°C $Eb_{0,25}$=111-112°C litt.(45)

$n^{20,5}_{D}$=1,4855 n^{25}_{D}=1,4738

analyse: calc.% : C: 71,42 H: 9,52

$C_{10}H_{16}O_2$ tr.% : 71,35 9,62

IR : C=C :1640-825cm^{-1}

C=O :1680cm^{-1}

RMN : CH_3 (a): δ =1,93ppm;s,3H

CH_3 (b): δ =1,60ppm;s,3H

CH_3 (c): δ =1,62ppm;s,3H

CH_2 (d): δ =2,64ppm;t,2H

CH_2 (e): δ =2,18ppm;t,2H

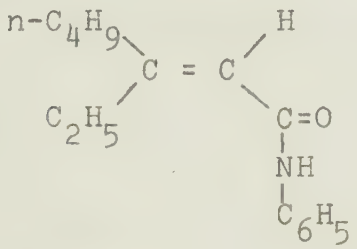
H(f) : δ =5,67ppm;s,1H

H(g) : δ =5,13ppm;t,1H

COOH : δ =12,45ppm;s,3H

$J[CH_2\ (d)\ CH_2\ (e)]$ -8,5 Hz J(Hg CH_2e)=6Hz

N-phényl-amide de l'acide éthyl-3 heptène-2-oïque (E)



rendement: 50%

$Eb_{0,01}$=151°C F=45°C

analyse: calc.% : C:77,92 H:9,09

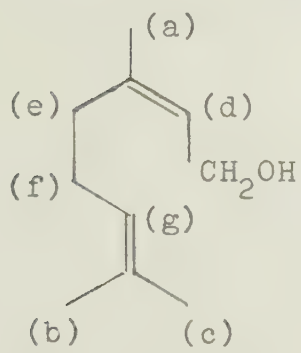
$C_{15}H_{21}NO$ tr.% : 77,80 9,18

IR : C=C :1637cm^{-1}
C=O :1660cm^{-1}
C_6H_5 : 1600-860-750-690cm^{-1}

RMN: =C-H : δ =5,80ppm;s,1H
$CH_3\underline{CH_2}$: δ =2,66ppm;q,2H
$CH_2\underline{CH_2}$-C= : δ =2,00ppm;t,2H
CH_2 : δ =1,28ppm;m,4H
CH_3 : δ =1,02ppm;m,6H
C_6H_5 : δ =7,04ppm;m,3H
=7,60ppm;m,2H
NH : δ =9,16ppm;s,1H

8°) Produits dérivés d'acides α-β insaturés substitués stéréospécifiquement

Nérol*



rendement: 98%

On ajoute,à la température ambiante, 0,05m d'acide nérique (voir ci-dessus) à une solution de $LiAlH_4$ dans l'éther, puis on chauffe à reflux 1h. Après hydrolyse à HCl 1N, extraction au pentane, décantation, lavage à l'eau et séchage de la phase éthérée, le produit est isolé par distillation.

Eb_{15}=111-112°C litt.(46) Eb_4=86-87°C

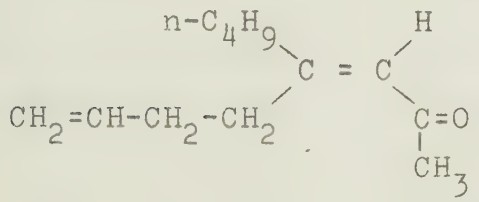
n_D^{20}=1,4730

IR : C=C : 1670-830cm^{-1}
OH : 3330cm^{-1}

RMN : H(d) : δ =5,42ppm;t,1H
H(g) : δ =5,18ppm;m,1H
CH_2O : δ =4,12ppm;d,2H
CH_2(e et f) : δ =2,05ppm;d,4H
CH_3(b et c): δ =1,68 et 1,70ppm; 2s,6H
CH_3(a): δ =1,59ppm;s,3H
J(Hd-CH_2O)=6Hz

*comparé à un echantillon commercial

Butyl-4-octadiène-3,7-one-2 (Z)



rendement:86%

L'acide (0,05m) est additionné de 0,1m de méthyllithium à 0°C. On laisse ensuite 3h à température ambiante puis on hydrolyse par HCl 2N, décante, extrait au pentane (1 fois 50cm^3), lave (H_2O) et sèche la couche organique sur $MgSO_4$.

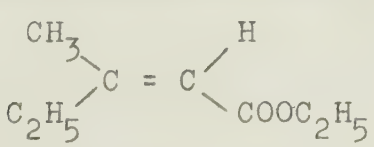
Le produit est isolé par distillation

Eb_{16}=112°C n_D^{20} =1,4665

analyse: calc.% : C:80,00 H:11,11
$C_{12}H_{20}O$ tr.% : 79,95 11,28

IR : C=C :1615-1640-845cm^{-1}
C=O :1690cm^{-1}

Méthyl-3-pentène-2-oate d'éthyle (Z)



rendement:80%

0,01m d'acide dans 25cm^3 de HMPT est additionné de 15cm^3 d'une solution aqueuse de NaOH à 25%. Après 1h, on ajoute 0,04m d'iodure d'éthyle puis on hydrolyse 1h après avec HCl 10% (50cm^3), extrait à l'éther, lave H_2O et sèche sur $MgSO_4$. Le produit est séparé par distillation.

Eb_{18}=61-62°C n_D^{20} =1,4408

analyse:	calc.%:	C:67,60	H:9,92
$C_8H_{14}O_2$	tr.%:	67,58	10,01

IR : C=C :1645-850cm^{-1}
C=O :1720cm^{-1}

RMN	: C=C-H	:	δ =5,56ppm;s,1H
	=C-CH_3	:	δ =1,88ppm;s,3H
	=C-CH_2	:	δ =2,60ppm;q,2H
	$\underline{CH_3}CH_2$	:	δ =1,06ppm;t,3H
	$CH_3\underline{CH_2}O$	:	δ =4,06ppm;q,2H
	$\underline{CH_3}CH_2O$	:	δ =1,24ppm;t,3H

BIBLIOGRAPHIE

1) B.M.MIKHAILOV,Y.N.BUBNOV,S.KOROBEINIKOVA,S.I.FROLOV
J.organomet.chem;1971,27,165

2) M.GAUDEMAR
C.R.Acad.Sci.;1971,273,1669

3) H.C.BROWN,G.ZWEIFEL
J.Am.Chem.Soc;1961,83,1241;3834

4) G.WILKE
Liebigs Annalen;1960,629,222

5) R.RIENÄCKER,D.SCHWENGERS
Ann.chem;1970,737,182

6) J.F.NORMANT,M.BOURGAIN
Tetrahedron Letters 1971,2583

7) G.M.WHITESIDES,C.P.CASEY
J.Am.Chem.Soc;1966,88,4541

8) T.KAUFMANN,W.SAHM
Angew.chem;1967,6,85

9) J.F.NORMANT
Synthesis,1972,63

10) G.H.POSNER
Organic Reactions 1972,19(1),12

11) R.W.TURNER,E.L.AMMA
J.Am.Chem.Soc;1966,88,3243

12) L.PIAUX,J.LEVISALLES,J-C JAQUESY,
Monographie de Chimie Organique;structure et propriété moléculaire. Edition Masson,1970,VII,161

13) G.ZWEIFEL,H.ARZOUMANIAN,
J.Am.Chem.Soc.1967,89,291

14) E.N.MARVELL; Th.LI
Synthesis; 1973,457

15) P.RONA,L.TÖKES,J.TREMBLE,P.CRABBE
Chem.Comm.1969,43

16) R.J.ANDERSON,C.A.HENRICK,J.B.SIDDALL
J.Am.Chem.Soc.;1970,92,735

17) R.ZURFLUH,E.N.WALL,J.B.SIDALL,J.A.EDWARDS
J.Am.Chem.Soc.1968,90,6224

18) M.JULIA,S.JULIA,TCHEN SONG YU, C.NEUVILLE
Bull.Soc.chim.1960,1381

19) J.W.CORNFORTH,R.H.CORNFORTH,K.K.MATHEW
J.chem.Soc.1959,112

20) P.VINTORELLI,T.WINKER,H.J.HAUSER,H.SCHMID
Helv.chim.Acta 1968,51,1457

21) D.J.FAULKNER, M.R.PETERSEN
J.Am.Chem.Soc.1973,95,553

22) R.G.PEARSON
J.Am.Chem.Soc.1963,85,3533

23) R.G.PEARSON
Science 1966,151,172

24) J.SEYDEN-PENNE
Bull.Soc.chim.1968,3872

25) J.PAUST, U.SCHÖLLKOPF
Angew.chem.Intern.Ed.1965,246

26) E.J.COREY,A.KATZENELLENBOGEN
J.Am.chem.Soc;1969,91,1851

27) K.MORI,M.OHKI,A.SATO,M.MATSUI
Tetrahedron;1972,28,3739

28) E.J.COREY
J.Am.Chem.Soc;1970,92,226

29) W.D.SCHNEIDER
Chem.Comm;1969,785

30) H.LINDLAR
Helv.chim.Acta;1952,35,446

31) D.J.CRAM,N.L.ALLINGER
J.Am.Chem.Soc;1956,78,2518

32) E.J.COREY,J.A.KATZENELLENBOGEN
J.Am.Chem.Soc;1969,91,1852

33) A.M.YASHITA,A.YAMAMOTO
J.Organometal.Chem;1973,49,C 57

34) R.J.De PASQUALE,C.TAMBORSKI
J.Org.Chem.1969,34,1736

35) I.S.BUTLER, A.E.FENSTER
Chem.Comm;1970,933

36) Y.WASHITA,A.HAYATA
J.Am.Chem.Soc;1969,91,2525

37) J.VLCKOUA,J.BARTON
Chem.Comm;1973,306

38) C.D.BEVERWIJK,G.J.M.Van der KERK
J.Organometal.Chem;1973,49,C 59

39) V.J.KOWALEWSKI,D.G.de KOWALEWSKI,
J.chem.Phys.1960,33,1794

40) J.E.SHAW,D.C.KUNERTH,J.J.SHERRY
Tet.Letters;1973,689

41) S.LANDA,L.MARKOUEC
Czech. Chem.Comm.1964,29,2309

42) M.TUOT,M.GUYARD
Bull.Soc.Chim.1947,1090

43) R.CHABLAY
C.R.Acad.Sci.Paris;1906,143,123

44) M.BOURGUEL,J.YVON
C.R.Acad.Sci.Paris;1926,182,224

45) L.RUZICKA,H.SCHINZ
Helv.Chim.Acta;1940,23,966

46) Y.YUKAWA,T.HANAFUSA,K.FUJITA
Bull.Soc.chim.Japan;1964,37,158

47) S.C.WATSON; J.F.EASTHAM
J.organomet.chem;1967,9,165

48) G.ZWEIFEL; N.POLSTON
J.Am.Chem.Soc.1970,92,4068